

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Pour obtenir le grade de

MAGISTER EN PHYSIQUE

Option Physique des POLYMERES

Présenté par

Mr BOUDRAA KAMEL EDDINE

Sur le thème

Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères d'acrylate de butyle (ABu) et d'éthyl-héxyl-acrylate (EHA) : Gonflement dans des solvants isotropes

Soutenu le **03 juillet 2006** Devant la commission d'examen :

M^{elle} A. Negadi	Professeur (U. de Tlemcen)	Président de jury
M^r T. Bouchaour	Maître de conférence (U. de Tlemcen)	Directeur de thèse
M^r U. Mashke	Chargé de la recherche (CNRS)	Examineur
M^{me} L. Bedjaoui	Maître de conférence (U. de Tlemcen)	Examineur
M^r A. Berrayah	Maître de conférence (U. de Tlemcen)	Examineur
M^r L. Mechernene	Maître de conférence (U. de Tlemcen)	Examineur

*À mes parents qui ont sacrifiés leurs vies pour donner sens à la
mienne.*

À mes sœurs: Nassima, Asma, Fatima Zohra.

Et à tout ceux que j'aime.

Kamel

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, au sein de l'équipe des PDL, sous la direction de Monsieur Bouchaour Tewfik, Maître de conférences à l'université de Tlemcen.

Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour l'aide précieuse et les conseils judicieux qu'elle n'a cessée de me prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail.

Mes vifs remerciements vont à M^{elle} A. Negadi, Chargé de cours à l'université de Tlemcen, qui a bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes respectueuses reconnaissances vont également à Messieurs U. Mascke, Chargé de la recherche au CNRS au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille ; A. Berrayah et L. Mechernen et M^{me} L. Bedjaoui, Maîtres de conférence à l'université de Tlemcen ; de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Que mes ami(e)s, Réda et ma meilleure amie Soumia, qui ont partagé mes soucis dans une longue collaboration quotidienne pour mener à bien les travaux d'impression, trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus cordiaux.

Je ne saurais remercier toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont supporté, encouragé, aidé tout au long de cette année. Elles sont trop nombreuses ! Mais j'estime essentielle de dire un grand merci à tous les membres de l'équipe actuelle du groupe PDL, l'équipe actuelle du groupe Polymères Conducteur. J'exprime, en particulier toute ma gratitude à M^r Merad Chakib qui m'a si généreusement permis d'effectuer des travaux au sein de son laboratoire d'optique.

Je sais que j'oublie des gens. Mais un fait est certain. Bien que je demeure le principal artisan de ce manuscrit, je ne peux pas ignorer que sa réalisation n'aurait jamais été possible sans la contribution de nombreuses personnes. Je les remercie tous et je souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

Table de matière

<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre 1 : Généralités sur les polymères</u>	5
<u>I Définition</u>	6
<u>II Différents types de Polymères</u>	6
<u>III Préparation des polymères</u>	8
III.1 : Polymérisation en chaîne	8
III.1.1 : La polymérisation radicalaire.....	9
III.1.2 : La polymérisation cationique.....	11
III.1.3 : La polymérisation anionique.....	12
III.2 : Polycondensation	12
<u>IV Réseaux de polymères</u>	12
IV.1 : Réseaux de polymères	12
IV.2 : Gels	13
<u>V Les réseaux interpénétrés de polymères</u>	14
V.1 : Introduction	14
V.2 : Définition	14
V.3 : Méthodes de synthèse	16
V.4 : Travaux sur les IPNs	17
V.5 : Applications	19
<u>VI Notions sur la solubilité et le paramètre de solubilité</u>	20
VI.1 : Définition de la solubilité	20
VI.2 : Mesure de la solubilité	21
<u>VII Diagramme des phases</u>	25
VII.1 : Théorie de Flory-Huggins	25
VII.2 : Construction d'un diagramme de phases	27
VII.3 : Théorie de Flory-Rehner	29

<u>Chapitre 2 : Elaboration des pastilles IPN et étude de gonflement</u>	33
<u>Avant propos</u>	34
<u>I Méthodologie de préparation</u>	35
I.1 : But du travail.....	35
I.2 : Matériel utilisé.....	35
I.3 : Synthèse des réseaux.....	37
I.4 : Etude de gonflement.....	40
<u>II Résultats et interprétation</u>	42
<u>III Diagrammes de phases expérimentaux des systèmes polymères</u> <u>réticulés/Solvants</u>	47
<u>IV Calcul du paramètre de solubilité de l'IPN</u>	48
IV.1 : Méthode de détermination de Fedors.....	48
IV.2 : Paramètre de solubilité de l'IPN.....	51
IV.3 : Comparaison du paramètre de solubilité de l'IPN avec celui de ses réseaux précurseurs.....	52
IV.4 : La solubilité.....	53
IV.5 : Interprétation des résultats théoriques.....	55
<u>V Conclusion</u>	55
<u>Chapitre 3 : Exploitation des résultats expérimentaux avec le modèle de</u> <u>Fick</u>	58
<u>Avant propos</u>	59
<u>I Modèle de diffusion de Fick</u>	60
<u>II Exploitation des résultats expérimentaux</u>	61
II.1 : Modèle mathématique.....	61
II.2 : Résultats et discussion.....	63
Analyse qualitative.....	68
<u>III Conclusion</u>	69

<u>Chapitre 4 : Propriétés optiques et mécaniques</u>	71
<u>Avant propos</u>	72
<u>I Les propriétés optiques</u>	73
I.1 : Introduction	73
I.2 : Mesure de l'indice de réfraction	73
I.2.1 : Relation de Lorentz-Lorentz.....	73
I.2.2 : Travail expérimental.....	74
I.3 : Analyse qualitative	75
<u>II Les propriétés mécaniques</u>	76
II.1 : Gonflement et élasticité des gels étirés	76
II.2 : Travail expérimental	79
II.3 : Analyses et perspectives	84
<u>Conclusion générale</u>	86
<u>Références</u>	89

INTRODUCTION

Un physicien moderne étudie la physique quantique les lundis, mercredis et vendredis et médite sur la théorie de la relativité gravitationnelle les mardis, jeudis et samedis. Le dimanche, il prie... pour que quelqu'un trouve la corrélation entre les deux.

Norbert Wiener

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Avec la découverte des hydrocarbures, les polymères sont devenus des matériaux utilisés couramment dans l'industrie moderne. Ce secteur des matériaux à base de polymères connaît durant ces dernières décennies un développement intensif. La littérature sur ce sujet est immense et très riche.

L'application des polymères dans de nombreux domaines comme l'adhésion, la stabilité colloïdale, la conception de matériaux composés et de matériaux biocompatibles, exige l'étude et la compréhension des propriétés physico-chimiques tels que : la structure chimique, l'état de phase et la composition des surfaces voisines agissantes réciproquement.

Les propriétés thermodynamiques, mécaniques et rhéologiques des mélanges de polymères font l'objet de nombreuses études. Les principes de base de la chimie physique de mélanges de polymères et des réseaux de polymères interpénétrés (IPNs) sont présentés dans quelques monographies [1,2]. Les matériaux de polymère ne sont presque jamais employés dans leur forme pure et sont d'habitude remplis d'additifs qui améliorent leur processus et leurs propriétés, incluant et créant ainsi de nouveaux matériaux.

Le travail présent entre dans le cadre d'une thématique développée dans le programme de collaboration entre Lille (LCM) et Tlemcen (LRM) « Elaboration et étude de la cinétique de gonflement d'un réseau interpénétrés de polymères (PolyEHA réticulé+PolyABu réticulé) dans des solvants isotropes ». La motivation fondamentale de ce travail est de s'intéresser à l'étude du comportement d'un mélange de petites molécules (solvants isotropes) avec des macromolécules ayant des architectures variées; sachant que de point de vue application des études en cours visent à mettre en œuvre, entre autres, des muscles artificiels (des lentilles de contact ...) à partir de réseaux de polymères biocompatibles et de solvant physiologique. Les matériaux hétérogènes formés de dispersions d'un cristal liquide

(solvant anisotrope) dans une matrice (réseau) de polymère appelés PDLC (« Polymer Dispersed Liquid Crystal ») suscitent ces dernières années un engouement et un intérêt grandissants grâce à leurs nombreuses applications potentielles notamment dans les vitrages à opacité contrôlable électriquement, la visualisation et les télécommunications.

Le travail présent dans ce mémoire est constitué de quatre chapitres :

-Un premier chapitre est consacré à une étude bibliographique dans laquelle on définira les réseaux interpénétrés de polymères (IPNs) et les moyens d'évaluer leurs miscibilités tels que le paramètre de solubilité et les diagrammes de phases.

-Dans le deuxième chapitre, on décrit en premier lieu la méthodologie de préparation des échantillons d'IPNs et leur cinétique de gonflement dans trois solvants différents en fonction de leurs compositions, puis en fonction de la température. En deuxième lieu, nous déterminons le paramètre de solubilité de chaque constituant.

Dans le troisième chapitre, nous exploitons les résultats expérimentaux obtenus avec un modèle théorique de Fick.

Des études optiques de l'indice de réfraction et des études mécaniques d'étirement uni axiales sont présentées dans le quatrième chapitre.

Et enfin, nous terminons par une conclusion générale.

CHAPITRE I

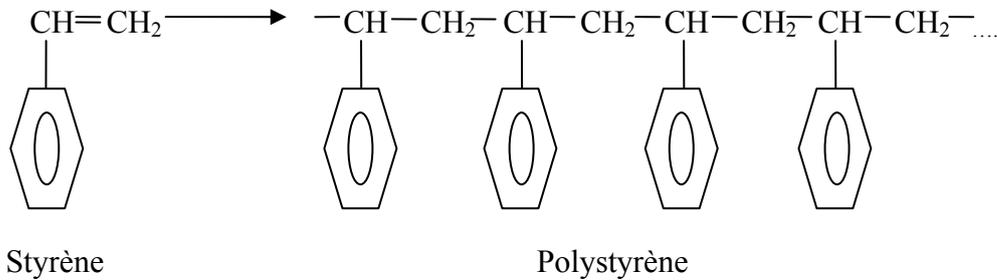
Généralités sur les Polymères

*C'est l'inconnu qui m'attire.
Quand je vois un écheveau bien
enchevêtré, je me dis qu'il
serait bien de trouver un fil
conducteur.*

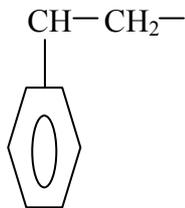
P. G. De Gennes

I- DEFINITION :

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant “*plusieurs parties*” (many parts). Il est formé par la jonction de plusieurs petites unités chimiques connues sous le nom de monomères “*parties uniques*” (single parts) [1,3]. Exemple :



L'unité constitutive de ce polymère est constituée par le groupe d'atomes suivant :



Les polymères peuvent être d'origine biologique (par exemple, protéines, cellulose, ADN, et ARN), ou d'origine synthétique (par exemple, polyéthylène, polystyrène, nylon, et polyester).

II- DIFFERENTS TYPES DE POLYMERES :

Les polymères d'origine biologique sont familiers dans la nature : les muscles se composent de très grandes protéines myosines, les cheveux sont principalement en kératine, et l'ADN et l'ARN sont bien connues comme étant des macromolécules du code génétique [3,5]. Contrairement aux macromolécules organiques, les polymères synthétiques sont des matériaux qui, par définition, peuvent être préparés dans le laboratoire. Ils peuvent être synthétisés à partir de monomères préparés à partir de produits organiques (hydrocarbures).

La structure d'une macromolécule, du point de vue nature chimique et de point de vue conformation spatiale, a un rapport essentiel avec les propriétés finales attendues pour l'utilisation du matériau (pur ou composite) élaboré à partir de cette macromolécule. L'arrangement moléculaire a un rôle fondamental dans la structure des macromolécules. Une chaîne de polymère représentée simplement en termes de perles liées ensemble (molécules ou monomères), peut avoir plusieurs types de structures (Figure (I.1)) [6].

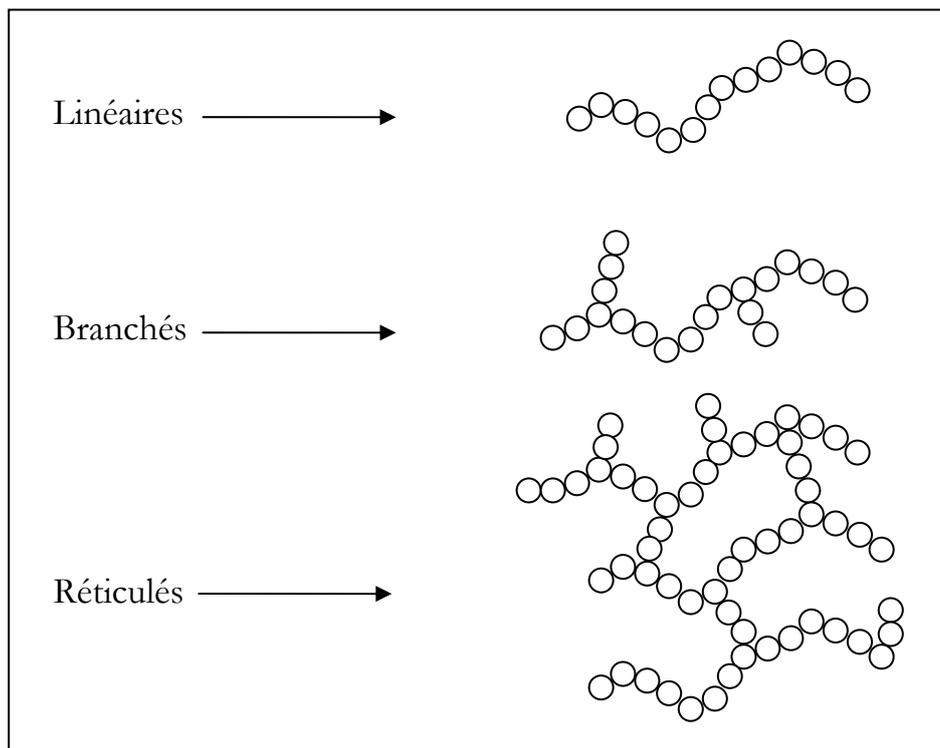


Figure (I.1) : Représentation schématisques des différentes structures moléculaires des polymères.

Les polymères linéaires et branchés sont solubles dans les solvants organiques et fusibles. Ces polymères ont un comportement thermoplastique c'est-à-dire qu'ils sont liquides à haute température.

Les polymères réticulés constituent des réseaux tridimensionnels insolubles et infusibles : certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale, les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs (fonctionnalité >2).

En présence de solvants, ils gonflent plus ou moins fortement en fonction des caractéristiques du solvant [ex : les polyacrylates]. C'est en étudiant la variation du taux de gonflement pour différents échantillons que l'on peut déterminer la masse moléculaire moyenne entre les liaisons pontales, celle-ci est une moyenne en nombre [7].

III- PREPARATION DES POLYMERES :

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères :

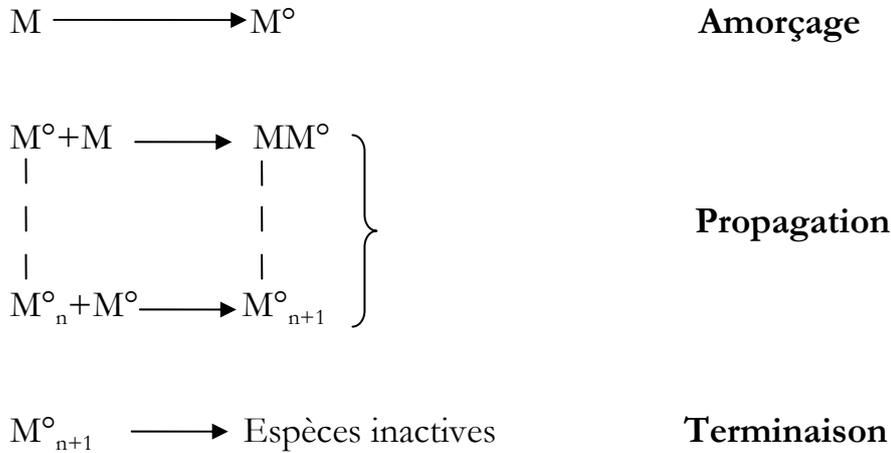
- La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.
- La polycondensation (polymérisation par étapes, pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate)) [8,9].

III.1 Polymérisation en chaîne : Une réaction de polymérisation en chaîne, est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire (centre actif noté *) [10]. On peut la schématiser par :



La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la *réaction d'amorçage* proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de

cette nature, dites *réactions de propagations*. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite *réaction de terminaison*. Ces différentes étapes sont schématisées ci-dessous :



Le centre actif peut être un radical libre (Polymérisation radicalaire), un carbocation (Polymérisation cationique) ou un carboanion (Polymérisation anionique).

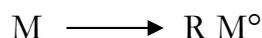
III.1.1 La polymérisation radicalaire : La polymérisation par voie radicalaire est une réaction qui, comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce réactive R^* appelée *radical libre*. Cette technique trouve son succès dans sa facilité de mise en oeuvre [11], la durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide.

a) L'amorçage : nommée également *initiation*, elle comprend deux réactions successives :

✓ La génération de radicaux (dits primaires) à l'aide d'une substance dénommée amorceur A.



✓ L'addition du radical primaire sur une première unité monomère M pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.



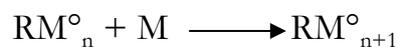
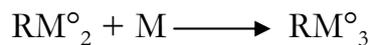
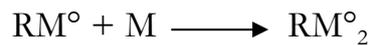
Cette étape apporte l'énergie nécessaire à l'activation d'un certain nombre de chaînes radicalaires. Elle est le plus souvent chimique, grâce à la décomposition thermique d'un amorceur. Elle peut aussi être photochimique et, dans ce cas, l'activation est provoquée par un rayonnement (UV, Gamma, X).

✓ **L'amorçage chimique** est le plus souvent utilisé au niveau industriel. Son principe est que dans le milieu réactionnel, il existe des molécules capables de se composer thermiquement ou par des réactions chimiques en radicaux libres. Son avantage est la vitesse à laquelle les amorceurs se décomposent en radicaux et la possibilité de leur réaction avec les monomères [12].

✓ **L'amorçage thermique**, en général utilisé spécifiquement dans un certain intervalle de température, en fonction de la cinétique de décomposition des amorceurs thermiques.

✓ **L'amorçage photochimique** : L'activation photochimique [13] est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer des espèces réactives et amorcer ainsi des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux bien définis ; les échantillons sont exposés à un rayonnement lumineux : le plus souvent c'est le rayonnement UV, mais aussi par radiation γ ou par bombardement par un faisceau d'électrons (EB). Elle implique en général l'utilisation de photoamorceurs qui sont excités par le rayonnement et permettent la production de radicaux ou de carbocations, soit directement, soit indirectement par des processus de transfert d'énergie. Un des problèmes rencontrés et difficiles à résoudre est l'effet inhibiteur de l'oxygène sur les polymérisations radicalaires.

b) La propagation : La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction se fait en une fraction de seconde et ramène à une géante molécule, avec un radical libre au bout de la chaîne. Un processus est maintenant indispensable qui va terminer la grande chaîne, la réaction de terminaison ^[14].



c) La terminaison : La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire de différentes façons (chocs sur une paroi, réaction avec des impuretés, etc.). Cette réaction peut s'effectuer suivant deux mécanismes, couplage où dismutation.

Dans le cas d'une polymérisation, cette réaction arrête la croissance des chaînes macromoléculaires ; les macromolécules sont ainsi terminées.

III.1.2 La polymérisation cationique [15] : La partie est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre-ion chargé négativement.

Les monomères peuvent être :

- Des oléfines (isobutylène).
- Des éthers vinyliques $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$.
- Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane).
- Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane).

Le groupe R doit être donneur d'électrons (isobutylène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène, indène).

III.1.3 La polymérisation anionique [16] : La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre-ion Me^+ , chargé positivement et souvent métallique.

La polymérisation peut se faire par ouverture d'une double liaison (styrène, diènes, acrylonitrile, vinylpyridine) ou d'un cycle (oxirane, lactone, lactame...).

III.2 Polycondensation [10] : Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité ≥ 2). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule.

03 types de réaction de polycondensation sont distingués :

- ✓ Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.
- ✓ Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.
- ✓ Polymérisation par recombinaison des radicaux.

IV- RESEAUX DE POLYMERES :

IV.1 Réseaux de polymères : Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels, dans le cas de monomère di-fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant ; ils sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation

est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C.

Le comportement viscoélastique des polymères photo-réticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation.

IV.2 Gels : Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (réticulés) gonflés avec un liquide. La souplesse, l'élasticité et la capacité d'absorber un fluide les rendent des matériaux uniques [17]. Dans un état sec, le gel est un matériau solide. Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont emprisonnées dans le gel [18].

Les propriétés du gel, y compris son équilibre et aspects dynamiques, sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Une des propriétés très importantes pour les gels, est leur capacité de subir un changement brusque de volumes [19] suivant les conditions extérieurs où ils se trouvent. Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois leur volume original, c'est le cas par exemple des gels super absorbants des couches culottes. Une autre application très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels [20].

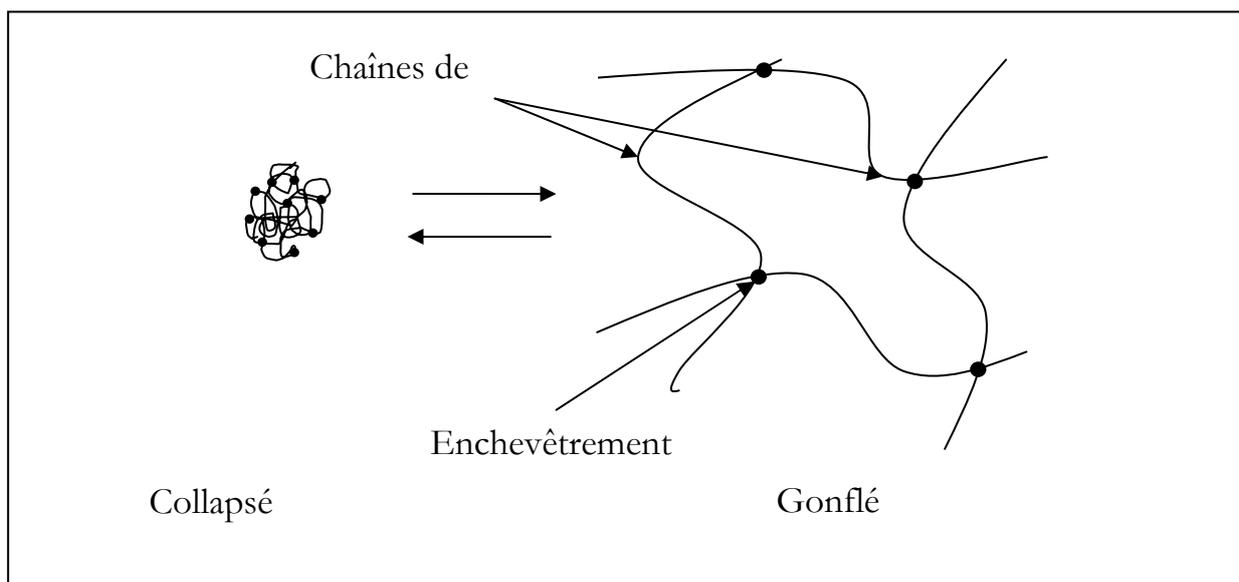


Figure (I.2) : Schéma représentant les gels dans leur deux états (Collapsé et gonflé).

V- LES RESEAUX INTERPENETRES DE POLYMERES :

V.1 Introduction : La combinaison de deux polymères de natures chimiques et de propriétés physiques différentes, permet d'avoir dans certains cas des matériaux d'intérêt pratique avec des performances supérieures aux produits de départ. Cette technique a été employée durant les dernières décennies pour améliorer les propriétés physiques comme la résistance aux chocs, la flexibilité et la stabilité thermique. Les propriétés physiques des mélanges de polymères dépendent non seulement des propriétés des polymères constitutifs, mais également de la manière dont ils sont mélangés.

Le mélange mécanique est la méthode la plus ancienne pour combiner physiquement deux polymères linéaires ou plus en mettant en présence les polymères dans un état liquide et en les mélangeant.

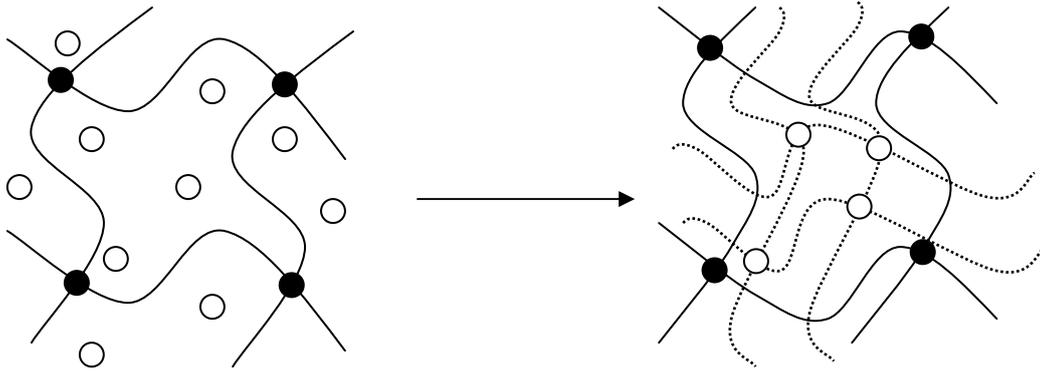
Les combinaisons chimiques peuvent être définies comme combinaison de deux types de polymères ou plus (ou monomères correspondant), généralement, par l'intermédiaire de liaisons covalentes (copolymérisation).

Les réseaux interpénétrés de polymères sont une nouvelle classe de mélanges de polymères composés de polymères réticulés, ils sont des mélanges plus ou moins intimes de deux réseaux réticulés ou plus.

V.2 Définition [21] : Un Réseau Interpénétré de Polymères (RIP ou en anglais Interpenetrating Polymer Network IPN) est défini comme une combinaison intime de deux polymères, tous les deux sous forme de réseaux, au moins l'un d'eux est synthétisé en présence immédiate de l'autre.

Plusieurs types d'IPN sont distingués [22] :

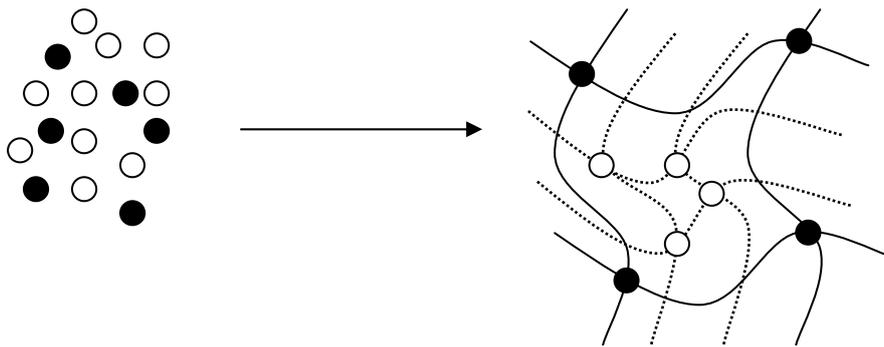
IPN séquentiels : Premièrement, le réseau I de polymère est synthétisé. Puis gonflé dans un mélange constitué du monomère II plus un agent réticulant et un activateur (photoamorceur par exemple) et polymérisé *in situ*.



Réseau A gonflé avec
le monomère B

Réseau interpénétré
séquentiel

Réseaux Interpénétrés Simultanés : Les monomères et/ou les pré-polymères plus les agents réticulant et les activateurs sont mélangés. Suivi par une polymérisation simultanée via l'intermédiaire des réactions de non interférence.



Mélange de
monomères A et B

Réseau interpénétré
simultané

Latex IPN : Une graine enchevêtrée de Latex du polymère I est synthétisée en premier. Puis le monomère II plus un agent réticulant et l'activateur sont ajoutés, généralement sans nouvel agent tensioactif. Si le mélange du monomère II est ajouté rapidement, le gonflement du polymère I par le monomère II est alors encouragé, avec une très grande interpénétration.

Gradient IPN : Dans ce cas-ci, la composition globale ou la densité de réticulation du matériel change d'un endroit à un autre au niveau macroscopique.

La seule méthode de préparer ces matériaux implique le gonflement partiel du réseau I par le mélange du monomère II, suivi de polymérisation rapide avant que l'équilibre de diffusion ait lieu. Des films peuvent être faits avec le réseau I prédominant sur une face, et le réseau II sur l'autre face avec une composition en gradient existant dans tout l'intérieur.

IPN thermoplastique : Quand les réticulations physiques plutôt que les réticulations chimiques sont utilisées, les matériaux peuvent couler à des températures élevées. En tant que tels, elles sont des hybrides entre les mélanges de polymère et d'IPNs. De telles réticulations impliquent généralement des blocs copolymères, des ionomères, et/ou le semi cristallinité.

Semi IPN (s-IPN) : Ce sont des compositions où un ou plusieurs polymères sont réticulés, et un ou plusieurs polymères sont linéaires ou branchés.

V.3 Méthodes de synthèse : Les réseaux interpénétrés de polymères sont préparés en présence de deux réseaux coexistants et chimiquement différents, une simple structure peut être regardée comme étant de longues chaînes réticulées [21,23]. L'exception est pour les homo-IPNs, où les polymères sont identiques [24,25]. Cependant, ces polymères doivent être synthétisés par n'importe quelle méthode connue des méthodes de synthèse de polymères.

Deux techniques [21, 26,29] de base sont utilisées pour la synthèse des IPNs :

✓ En premier, un polymère A réticulé est gonflé avec un second monomère de type B plus un agent réticulant, ceci est suivi par une polymérisation et enchevêtrement du polymère B *in situ*. L'IPN résultant est un IPN Séquentiel.

✓ La seconde consiste à la combinaison des polymères linéaires, pré-polymères ou monomères de deux types de polymères respectivement avec leurs agents réticulant en forme de liquide, ceci est suivi par une polymérisation simultanée et l'enchevêtrement des deux polymères.

V.4 Travaux sur les IPNs [30,31] : Malgré que le domaine d'investigation des IPNs est assez récent par rapport à celui des mélanges de polymères, des blocs de polymères et les polymères greffés, la littérature indique que les IPNs ont été inventés à plusieurs reprises, un bref sommaire est donné dans le tableau ci-dessous.

La première invention de ce genre était par Aylsworth [32] en 1914, qui était dans le temps le chimiste en chef de Thomas A. Edison. Il était également un inventeur indépendant, travaillant à mi-temps dans son propre laboratoire.

En ces années, Edison [33] avait commuté du disque du phonographe de type cylindre au type plateau. Ce dernier était fait du nouveau matériau le phenol-formaldehyde, juste inventé par Leo Baekeland. Le problème avec ce matériau était sa fragilité, Par conséquent, les nouveaux plateaux requis être très épais. La solution d'Aylsworth était de faire un mélange du caoutchouc naturel et du soufre qui sous chauffage forment un réseau. Puisque les compositions du phenol-formaldehyde sont densément réticulées, la composition globale était un IPN simultané.

En 1935, Dr Heinrich Hopff [34] fait breveter deux avances majeures dans la polymérisation d'émulsion et la formation de latex.

Staudinger et Hutchinson [35] se sont intéressés par l'inégalité des nouveaux plastiques polymérisés dans des moules.

Ils ont remarqué que bien que les plastiques fussent claires, les objets situés derrière semblaient tordus. Ils ont commencé par le PMMA réticulé et ont ajoutés le même mélange du même monomère qu'avant et ont polymérisés le tout *in situ*. Ceci à crée un homo-IPN. L'intention était celle en étirant le réseau de polymère I par l'intermédiaire de l'action de gonflement du mélange II du monomère que le caractère onduleux extérieur serait réduit, améliorant ainsi les caractéristiques visuelles pour des fenêtres, etc. Il est à noter que J.J.P. Staudinger était le fils de Hermann Staudinger qui a déclaré l'hypothèse de la macromolécule en 1920.

N°	Polymère1	Polymère2	Application	Inventeur	N° brevet
1	Phenol-formaldehyde	Caoutchouc naturel	Durcir les disques de phonographe	J. W. Aylsworth	U.S. Pat., 1,111,284 ;1914
2	Caoutchouc naturel	PVC	Matières plastiques	H. Hopff	Ger.Pat., 623,351; 1935
3	Poly (methyl-méthacrylate)	PMMA	Lissez les plastiques apprêtés	J. J. P. Staudinger et H. M. Hutchinson	U.S.Pat., 2,539,377; 1951
4	Réseaux chargés positivement	Réseaux chargés négativement	Résines d'échange ioniques	G. S. Solt	Br.Pat., 728,508; 1955

Tableau (I.1) : Les premiers brevets sur les IPNs.

En 1955, Solt [36] découvrira q'un IPN avec deux réseaux, l'un chargé positivement et l'autre négativement, produit une résine d'échange d'ions.

Le terme IPN fut introduit pour la première fois par J. R. Millar [24], qui étudia les homo-IPNs, là où les réseaux de polymères sont composés du polystyrène réticulé avec le divinylbenzene. Il prépara une série de ces IPNs en laissant le premier réseau du Polystyrène réticulé absorber une quantité du mélange du monomère de Styrene et de 50% de solution de DVB-Toluène, et polymérisa les monomères absorbés en présence du premier réseau. Il trouva une petite augmentation dans la densité du réseau résultant qui est défini comme IPN.

Shibayama et Suzuki [37], étudient les propriétés viscoélastiques de quelques homo-IPNs de Polystyrène préparés de la même manière que ceux de Millar, mais ils ne trouvent pratiquement pas de différence en densité entre le réseau Polystyrène contrôlé et l'IPN. Par contre, ils trouvent que la densité des enchevêtrements est plus large dans l'IPN. Ils expliquent cette augmentation dans la densité d'enchevêtrement par l'entrelacement due à la superposition des deux réseaux. Ils trouvent une augmentation du module d'élasticité, une diminution dans

la tendance de gonflement, tandis que la T_g et les propriétés viscoélastiques dans la région de transition verre-caoutchouc n'ont pas vraiment changées.

Un nombre d'IPNs a été introduit par la suite, un simple plan est basé sur la morphologie, la topologie et la méthode de synthèse. Suivant ce plan, la majorité des exemples des IPNs sont des IPNs séquentiels. Ces réseaux sont formés par la méthode de gonflement décrite auparavant, c'est-à-dire, ils sont appelés séquentiels lorsqu'un réseau est entièrement polymérisé et réticulé tandis que l'autre est en monomère.

Depuis 1969, le concept d'IPNs contenant deux polymères, ou plus, chimiquement différents fut développé. Frisch et al. [38], ont produit un Latex IPN (LIPN) en mélangeant le polyuréthane avec un polyacrylate, synthétisés de deux manières différentes ; le polyacrylate réticulé par un processus de radical libre et le polyuréthane réticulé via un processus thermique.

V.5 Applications : Les mélanges de polymères sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie moderne. Ils représentent, en effet, l'un des secteurs les plus en croissance dans la science des matériaux polymères. Le principal intérêt de ces systèmes réside dans la possibilité de combiner en un seul matériau les principales caractéristiques des deux réseaux précurseurs. Par exemple, en associant le caractère élastomère du poly (éther vinylique) et la rigidité du polyacrylate ou du poly époxyde [39], on obtient un matériau dur et flexible à la fois qui présente une bonne résistance aux chocs et aux rayures.

Comme déjà mentionné dans l'historique des IPNs, les homo-IPNs basé sur le styrène font d'excellents matériaux d'échange ionique pour des applications telles que la purification d'eau. Les homo-IPNs faits en PMMA sont employés en tant que dents artificielles. Des dents artificielles peuvent être faites de porcelaine ou polymères. Les polymères sont beaucoup plus durs que la porcelaine et résistent à l'ébrèchement. Un problème avec des polymères tels que PMMA réticulé est que

certaines nourritures (comme l'huile de salade) peuvent plastifier le matériel, qui diminue sévèrement ses propriétés mécaniques.

La finition du bois emploie la technologie de réseaux interpénétrés de polymère (IPN) pour fournir la transparence, la protection et une application beaucoup plus facile dans un enduit porté par l'eau. Cette formule est conçue pour assurer une protection maximale contre le soleil, l'eau, le temps, le jet de mer et les produits chimiques.

VI- NOTIONS SUR LA SOLUBILITE ET LE PARAMETRE DE SOLUBILITE :

Le comportement de solubilité d'une substance inconnue nous donne souvent un indice à son identification, et le changement de la solubilité d'un matériau connu peut fournir des informations essentielles au sujet de ses caractéristiques de vieillissement. Souvent l'efficacité d'un solvant dépend de sa capacité de dissoudre en juste proportion un matériau tout en laissant d'autres matériaux inchangés. Le choix des solvants ou des mélanges de solvants pour satisfaire un tel critère est un art fin, basé sur l'expérience, l'épreuve et l'erreur, et l'intuition guidée par des principes de base.

VI.1 Définition de la solubilité [40] : Un produit chimique sera un solvant pour un autre matériau si les molécules des deux matériaux sont compatibles, c'est-à-dire qu'elles peuvent coexister sur l'échelle moléculaire et qu'il n'y a aucune tendance à se séparer. Ce rapport indique la vitesse à laquelle la solution peut avoir lieu puisqu'il dépend des considérations additionnelles tels que la taille des molécules du solvant et de la température. Les molécules des deux espèces différentes peuvent coexister si la force d'attraction entre les différentes molécules n'est pas inférieure à la force d'attraction entre deux molécules commune d'une ou de l'autre espèce.

VI.2 Mesure de la solubilité [41] : Plusieurs modèles et approches ont été décrits dans la littérature pour la mesure de solubilité de systèmes soluté solvant, mais le modèle de Hildebrand est le plus utilisé.

✓ Rappel : enthalpie libre d'un mélange binaire

Considérons une solution idéale constituée de deux composés A et B. Son enthalpie libre molaire g^f peut s'exprimer en fonction des potentiels chimiques des corps purs μ_A^* et μ_B^* et des fractions molaires x_A et x_B :

$$g^f = X_A \mu_A^* + X_B \mu_B^* + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (\text{I.2})$$

L'enthalpie libre molaire g^i du système des deux corps purs A et B avant mélange s'écrit :

$$g^i = X_A \mu_A^* + X_B \mu_B^* \quad (\text{I.3})$$

La différence $g^f - g^i$ fournit l'enthalpie molaire de mélange $\Delta g_m^{\text{idéal}}$:

$$\begin{aligned} \Delta g_m^{\text{idéal}} &= RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \\ &= -T(-R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)) \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

Pour tout système $\Delta g_m = \Delta h_m - T\Delta s_m$ où l'entropie de mélange Δs_m est toujours positive et avec comme condition à la miscibilité que Δg_m soit négative.

Dans une solution réelle, les interactions intermoléculaires de type A-A, B-B et A-B sont différentes. Un terme d'excès s'ajoute alors à l'expression de l'enthalpie libre de mélange de la solution idéale :

$$\begin{aligned} \Delta g_m^{\text{réelle}} &= \Delta g_m^{\text{idéale}} + \Delta g_m^{\text{excès}} \\ &= -T\Delta s_m^{\text{idéale}} + (\Delta h_m^{\text{excès}} - T\Delta s_m^{\text{excès}}) \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

Il devient alors difficile d'évaluer la grandeur Δg_m . D'un autre côté, le cas de la solution idéale est limité à des mélanges très simples. Afin de palier à cette difficulté, J.H. Hildebrand a introduit le modèle de solutions régulières pour lesquelles les molécules ont des énergies d'interactions intermoléculaires différentes

✓ Paramètre de solubilité d'Hildebrand [42] : En 1936 H. Hildebrand (qui a créé la base pour la théorie de solubilité dans son travail classique sur la solubilité des non électrolytes en 1916) a proposé la racine carrée de la densité d'énergie cohésive comme valeur numérique indiquant le comportement de solvabilité d'un solvant spécifique.

$$\delta = \sqrt{C} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V_m}} \quad (\text{I.6})$$

Ce n'était que jusque à la troisième édition de son livre en 1950 que le terme " *paramètre de solubilité* " a été proposé pour cette valeur et la quantité représentée par un delta (δ). Les auteurs suivants ont proposé que les limites d'Hildebrand soient adoptées pour des unités de paramètre de solubilité, afin d'identifier la contribution énorme que Dr. Hildebrand a apportée à la théorie de solubilité.

Solvant	δ	$\delta(\text{SI})$
Toluene	8.91	18.3
Tetrahydrofuran	9.52	18.5
Benzene	9.15	18.7
Acetone	9.77	19.7
Eau	23.5	48.0

Tableau (I.2) : Exemples de paramètre de solubilité d'Hildebrand

(- Valeurs standards de δ à partir de [43])

- Valeurs SI à partir de [44])

✓ Le paramètre de solubilité d'Hansen [45,48] : Dans le modèle de Charles Hansen établi en 1966, la valeur du paramètre d'Hildebrand comporte trois termes : une terme représentant la contribution des forces de dispersion, un terme pour la

contribution des forces de liaisons d'Hydrogène et un troisième terme pour la contribution des forces polaires.

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_H^2 + \delta_p^2 \quad (\text{I.7})$$

Où :

δ_T^2 est le paramètre de solubilité d'Hildebrand.

δ_d^2 représente les forces de dispersion.

δ_H^2 représente les forces de liaisons Hydrogène.

δ_p^2 représente les forces polaires.

Pour les liquides de faible masse molaire, le paramètre de solubilité δ à une température T peut être déterminé expérimentalement [49 ,50] à partir de l'enthalpie de vaporisation ΔH_v et du volume molaire V du composé :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}} \quad (\text{I.8})$$

Où ΔE_v : Densité d'énergie cohésive

R : constante des gaz parfaits

La volatilité des composés macromoléculaires est très faible. Ceci rend la détermination du paramètre de solubilité par la mesure ΔH_v du polymère imprécise et difficile. D'autres méthodes expérimentales utilisant la viscosité intrinsèque [51,52], l'indice de réfraction [53] et le gonflement du polymère réticulé par des solvants de δ connu [54,55] peuvent être utilisées mais demandent beaucoup de temps et des efforts importants, d'où la nécessité d'introduire une méthode indirecte.

M. Dunkel [56] fut le premier à estimer le paramètre de solubilité en se basant sur le principe que chaque atome ou groupement d'atomes i d'une molécule participent individuellement à son enthalpie de vaporisation. Ces contributions notées ΔH_i , déterminées à partir des enthalpies de vaporisation pour différents

solvants connus, ont été répertoriées dans des tables de valeur et permettent le calcul suivant :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta h_i}{V} - \frac{RT}{V}} \quad (\text{I.9})$$

Le modèle appliqué aux molécules de haute masse molaire, de masse volumique ρ et dont la masse molaire de l'unité de répétition est M_r fournit l'expression :

$$\delta = \sqrt{\rho \frac{\Delta h_{ir}}{M_r}} \quad (\text{I.10})$$

Avec Δh_{ir} : contribution de l'unité de répétition à l'enthalpie de vaporisation

De manière identique, P.A. Small [57] reprend ce modèle avec comme contribution élémentaire le terme Δf_i , appelé constante d'attraction moléculaire, obtenue à partir de la grandeur $F = \sqrt{V \Delta E_v}$ mesurée pour des solvants connus. Toutefois, comme pour le modèle de Dunkel il se limite à la connaissance de la masse volumique du polymère.

De nombreux modèles ont été par la suite développés, appliqués par exemple dans le cas des molécules fluorées [58], des composés purement alcanes [59] et prenant en compte des facteurs de corrections.

Le modèle de Fedors [60] qui est le plus utilisé nécessite uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule. En effet, dans les autres modèles, seules les contributions atomiques (Δh_i , Δf_i) au terme énergétique relatif à la vaporisation sont pris en compte. Dans le cas de Fedors, en plus de ce type de contribution, ici à l'énergie de cohésion, notée Δe_c , le volume V du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires Δv_i de chaque atome ou groupe d'atomes d'où :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad (\text{I.11})$$

Grâce à la richesse de la table de valeur des contributions du modèle de Fedors; il est possible de calculer la valeur du paramètre de solubilité pour de nombreuses molécules. Toutefois, il faut rappeler que pour les polymères dont la température de transition vitreuse T_g est supérieure à 25°C. Il est nécessaire d'ajouter une correction sur la valeur du volume molaire, qui est proportionnelle à la taille de segment équivalent au motif de répétition.

VII- DIAGRAMME DE PHASES :

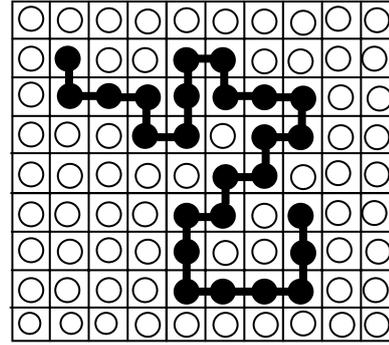
L'étude des propriétés physiques de matériaux à base de polymères constitue ces dernières décennies un domaine qui d'un intérêt croissant sur le plan industriel que sous l'aspect fondamental. L'approche classique consiste à faire appel à des mélanges de polymères de caractéristiques physiques différentes en vue d'obtenir un matériau aux propriétés requises.

La plupart des polymères de nature chimique différente sont incompatibles et leur mélange se présente sous forme biphasique. En principe, seul les couples de polymères à enthalpie de mélange négative se mélangent, ce comportement est explicité par la loi de Flory-Huggins qui donne l'expression la plus simple de l'énergie libre d'excès.

VII.1 Théorie de Flory-Huggins :

Flory et Huggins [61] ont considéré le modèle du réseau liquide à géométrie cristalline en l'appliquant à une solution macromoléculaire. Les expressions de l'entropie de mélange ΔS_M évaluées indépendamment par ces deux auteurs sont très proches l'une de l'autre.

Figure (I.3) : modèle du réseau représentatif d'une solution macromoléculaire



Dans le réseau liquide quasi-cristallin représenté par la figure (I.3), chaque molécule de solvant se place, comme dans le modèle idéal, dans une cellule du réseau, alors que chacune des macromolécules, constituant le soluté occupe un grand nombre de cellules contiguës. Si par souci de simplicité, nous portons notre attention sur un polymère de structure primaire simple, c'est-à-dire non ramifiée (polystyrène, polyoxyméthylène, etc.), on peut supposer que chaque macromolécule est décomposable fictivement en "segments" possédant un volume approximativement égale au volume V_1 d'une molécule de solvant.

Les solutions concernées par cette théorie sont dites athermiques ($\Delta^E H = 0$). Elles sont formées de constituants de volumes moléculaires très différents tel que par exemple les solutions de polymères. Le constituant qui possède la longue chaîne est appelé soluté " 2 " tandis que l'autre de courte chaîne est désigné par solvant " 1 ".

Flory et Huggins ont établi les expressions de l'enthalpie libre d'excès à partir de ce modèle.

$$\frac{G}{K_B T} = N_T \left(\frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right) = N_T g \quad (\text{I-12})$$

Tel que :

g : densité d'énergie libre, ou énergie libre G par site du réseau

r_1 et r_2 sont respectivement le nombre d'unités de répétition du solvant (en général égal à 1) et le degré de polymérisation.

φ_1 et φ_2 : sont les fractions volumiques correspondant aux deux constituants.

T : est la température.

K_B : correspond à la constante de Boltzmann.

χ Est le paramètre d'interaction du couple polymère/solvant. Il a été montré que ce paramètre est la somme de deux paramètres χ_H et χ_S , le premier tient compte de l'enthalpie de mélange, et le second de l'entropie de mélange.

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (\text{I.13})$$

χ_S est représentative de l'entropie d'excès Cette constante est généralement notée A .

χ_H peut être évaluée à partir des paramètres de solubilité du polymère δ_2 et du solvant δ_1 et du volume molaire V_1 de ce dernier par

$$\chi_H = \frac{V_1}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (\text{I.14})$$

On sait très bien que la miscibilité d'un système est d'autant plus grande que la valeur du terme $(\delta_2 - \delta_1)^2$ est faible. Ce paramètre situe donc la qualité du solvant au polymère considéré. On définit ainsi la constante $B = \frac{V_1}{R} (\delta_2 - \delta_1)^2$ d'où l'équation utilisée dans la théorie de Flory :

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (\text{I.15})$$

Mais un des défauts majeurs de la théorie de Flory-Huggins est l'expression du paramètre d'interaction qui en réalité n'est pas toujours aussi simple.

VII.2 : Construction d'un diagramme des phases :

Le tracé de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du mélange à différentes températures nous permet d'obtenir deux types de courbes qui sont la binodale et la spinodale et de définir le point critique.

1. La courbe binodale, appelée courbe de coexistence, est obtenue en sommant les minimas (ou maximas dans le cas d'un UCST) de la courbe de l'énergie libre pour différentes températures.
2. La courbe spinodale qui est obtenue en sommant tous les points d'inflexions.

3. Le point critique est défini comme étant le minima de la courbe binodale et est le point commun des deux courbes binodale et spinodale.

Dans le diagramme des phases tracé dans la figure (VII.3), on situe le domaine qui se trouve en dessous de la spinodale est le régime instable, dans lequel la séparation de phases est spontanée. Ce processus de démixtion est appelé la décomposition spinodale (SD). Le régime se trouvant entre la courbe binodale et spinodale est appelé région métastable. Si on place le système dans ce domaine, la séparation de phases est gouvernée par le mécanisme de nucléation et croissance (Nucleation and Growth). La courbe binodale représente donc l'équilibre thermodynamique alors que la spinodale indique seulement les différents mécanismes de séparation.

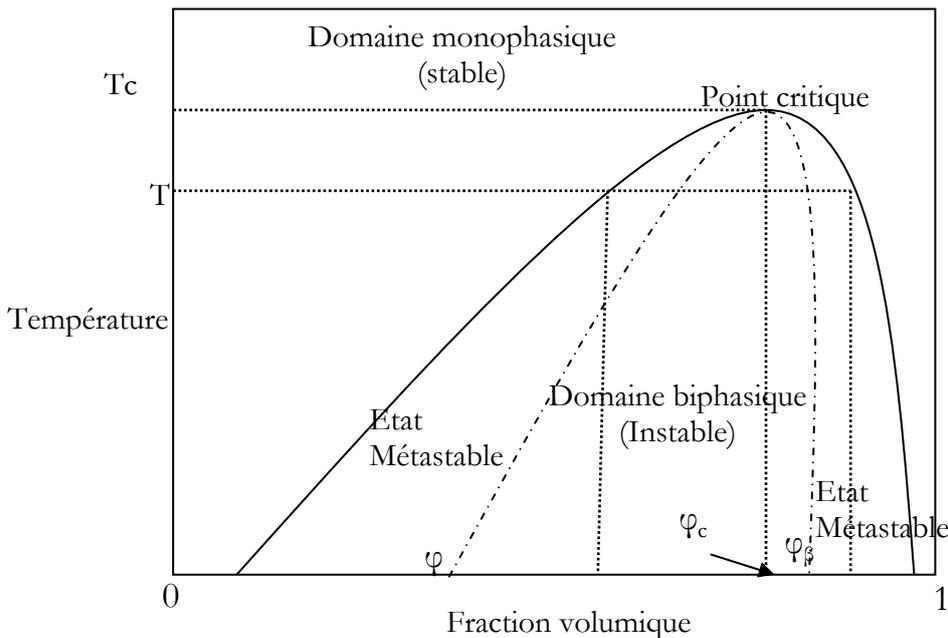


Figure (I.4) : Exemple d'un diagramme des phases de type UCST modélisé pour un mélange polymère linéaire/solvant où les deux espèces sont isotropes. La binodale est représentée en trait plein et la spinodale en pointillés.

La plus part des diagrammes de phases observés à partir de mélanges de deux composés liquides présentent des comportements LCST ou UCST. Dans le cas LCST (Lower Critical Solution Temperature), la séparation de phases est induite en

augmentant la température. Dans le cas UCST (Upper Critical Solution Temperature), la séparation de phases est induite en diminuant la température.

VII.3 Théorie de Flory-Rehner [62,64] :

Un réseau tridimensionnel d'un polymère va gonfler au contact d'un solvant, de même que le solvant se mélange spontanément avec un polymère analogue pour former une solution polymérique ordinaire. Le gel gonflé a des propriétés élastiques. Au fur et à mesure que le solvant est absorbé par le polymère, la structure se détend progressivement. Les chaînes entre les points de réticulations sont ainsi poussées à adopter des configurations allongées. Une force élastique se développe alors en opposition au processus de gonflement. Au fur et à mesure que le polymère gonfle, cette force augmente et la force thermodynamique de mélange diminue.

À un certain point, les deux forces opposées deviennent égales et un état de gonflement à l'équilibre est alors atteint. A l'équilibre, le changement total de l'énergie libre ΔG est nul. Ainsi, en exprimant ΔG par la combinaison de l'énergie libre de mélange ($\Delta G_{mél}$) et de l'énergie libre d'élasticité ($\Delta G_{él}$), on aura à l'équilibre:

$$\Delta G = \Delta G_{mél} + \Delta G_{él} \quad (I.16)$$

L'énergie libre de mélange peut être exprimée par la contribution de l'enthalpie de mélange $\Delta H_{mél}$ et l'entropie de mélange $\Delta S_{mél}$:

$$\Delta G_{mél} = \Delta H_{mél} - T\Delta S_{mél} \quad (I.17)$$

L'enthalpie de mélange peut être exprimée par :

$$\Delta H_{mél} = RT\chi_1 n_1 v_2 \quad (I.18)$$

Où : R est la constante des gaz.

T est la température.

χ_1 est le paramètre d'interaction polymère/solvant de Flory.

n_1 est le nombre de moles de solvant.

v_2 est la fraction volumique du polymère.

L'entropie de mélange peut être déterminée à partir de l'équation (I.19) :

$$\Delta S_{mél} = -R(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (I.19)$$

Où n_1 et n_2 sont respectivement le nombre de moles de solvant et de chaînes polymériques, et v_1 , v_2 les fractions volumiques correspondantes. Dans le cas d'un polymère réticulé, n_2 est égale à zéro. D'où l'équation (I.19) peut être écrite en remplaçant v_1 par $(1-v_2)$ et on aura :

$$\Delta S_{mél} = -Rn_1 \ln(1-v_2) \quad (I.20)$$

L'énergie libre de mélange peut être maintenant écrite en regroupant les équations (I.17) ; (I.18) et (I.20) :

$$\Delta G_{mél} = RT(\chi_1 n_1 v_2 + n_1 \ln(1-v_2)) \quad (I.21)$$

D'autre part, l'énergie libre d'élasticité $\Delta G_{él}$ peut être exprimée par :

$$\Delta G_{él} = \Delta H_{él} - T\Delta S_{él} \quad (I.22)$$

Où $\Delta H_{él}$ et $\Delta S_{él}$ correspondent respectivement au changement d'entropie et d'enthalpie durant la déformation des chaînes.

Dans le cas d'un réseau polymérique idéal, $\Delta H_{él}$ résultant de l'étirement ou de la courbure des liens est considérée comme négligeable. La seule contribution provient alors de la diminution de l'entropie de configuration des chaînes liées à une expansion du réseau polymérique. Ainsi, l'équation (I.22) se réduit à :

$$\Delta G_{él} = -T\Delta S_{él} \quad (I.23)$$

Pour la condition d'un gonflement isotrope ($\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha_s$), l'énergie libre d'élasticité peut être exprimée par :

$$\Delta G_{él} = \frac{KTv_e}{2}(3\alpha_s^2 - 3 - \ln \alpha_s^3) \quad (I.24)$$

Où v_e est le nombre effectif des chaînes dans le réseau, k est la constante de Boltzmann ($k=R/N$, où N est le nombre d'Avogadro) et α_s est le facteur de déformation linéaire du réseau polymérique due à un gonflement isotrope.

$\alpha_s^3 = q$ où q est la capacité du gonflement et est égale au rapport V/V_0 des volumes des structures gonflées et non gonflées respectivement.

En supposant que la réticulation se produit en absence de diluant, et pour des degrés de réticulation faibles ($M_c \geq 10.000$, où M_c est la masse moléculaire par unité réticulée), le gonflement à l'équilibre du gel peut ainsi être approximé par :

$$q_m^{5/3} \cong \frac{V_0}{V_e} \frac{\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)}{V_1} \quad (\text{I.25})$$

Où q_m est la capacité de gonflement du polymère à l'équilibre, V_0 est le volume du réseau non gonflé, V_e est le nombre effectif de chaînes dans le réseau et χ_1 est le paramètre d'interaction polymère/solvant de Flory.

Cette relation simplifiée nous donne une idée assez claire de la dépendance de q_m de l'énergie d'interaction d'un polymère donné avec le milieu contenant du solvant (exprimée par χ_1) ainsi que du degré de réticulation du polymère.

La théorie de Flory-Rehner fut le point de départ de nombreuses discussions et études de gonflement avec une grande variété de solvants, en particulier dans le domaine des cristaux liquides [65,67].

CHAPITRE II

Elaboration des pastilles IPN et étude de gonflement

*L'ordre et le désordre tout en étant
ennemies l'un de l'autre, coopèrent
d'une certaine façon pour organiser
l'univers.*

Erwin Schrödinger

AVANT PROPOS

Dans ce chapitre, on présente la méthodologie générale pour la préparation des échantillons de réseaux interpénétrés (IPN) à base de monomères EHA et ABu, élaborés par photopolymérisation radicalaire sous UV, dont on étudie les propriétés mécaniques (gonflement). Nous allons voir, en premier temps, leur comportement dans trois solvants différents (Méthanol, Toluène et le Cyclohexane) en fonction de la composition, puis en fonction de la température ce qui nous permettra d'en déduire les diagrammes de phases expérimentaux. Enfin, on détermine le paramètre de solubilité de chaque constituant par la méthode empirique connue de Fedors.

I- METHODOLOGIE DE PREPARATION :

I.1 But du travail :

Le but de ce travail est de faire une étude fondamentale des mélanges de molécules de petites tailles (solvants) en présence de polymères réticulés (réseaux) ayant des architectures variées.

L'accent est mis sur la méthodologie de préparation des échantillons, la technique utilisée pour étudier le gonflement d'échantillons de réseaux de polymères interpénétrés (à base d'acrylates) dans des solvants isotropes.

L'exploitation des résultats de gonflement permet d'obtenir des informations très utiles pour la compréhension des interactions polymère/solvant (solubilité, paramètre d'interaction, diagrammes de phases...).

I.2 Matériel utilisé :

Le dispositif que nous avons utilisé pour la préparation des réseaux de polymères est représenté dans la figure (II.1). Il est constitué de deux éléments principaux, le premier de ces éléments est la chambre de polymérisation ou la chambre réactionnelle. Cette chambre est en fait constituée d'un boîtier en verre recouvert d'une autre plaque en verre. La polymérisation radicalaire étant sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel, il est nécessaire de faire circuler dans cette chambre un flux d'azote. Deux trous ont donc été percés à cet effet et permettent, par l'intermédiaire de tuyaux en téflon, une circulation régulière d'azote au sein de la chambre.

Dans l'intérieur de la chambre réactionnelle, nous avons mis un porte-échantillon en téflon. Il est en fait un moule démontable composé de deux plaques de téflon, l'une pleine (plaque inférieur) et l'autre percée d'un trou de diamètre de 25 mm (plaque supérieur), assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de pinces en métal et formant ainsi un moule cylindrique permettant l'obtention d'échantillons sous forme de pastilles.

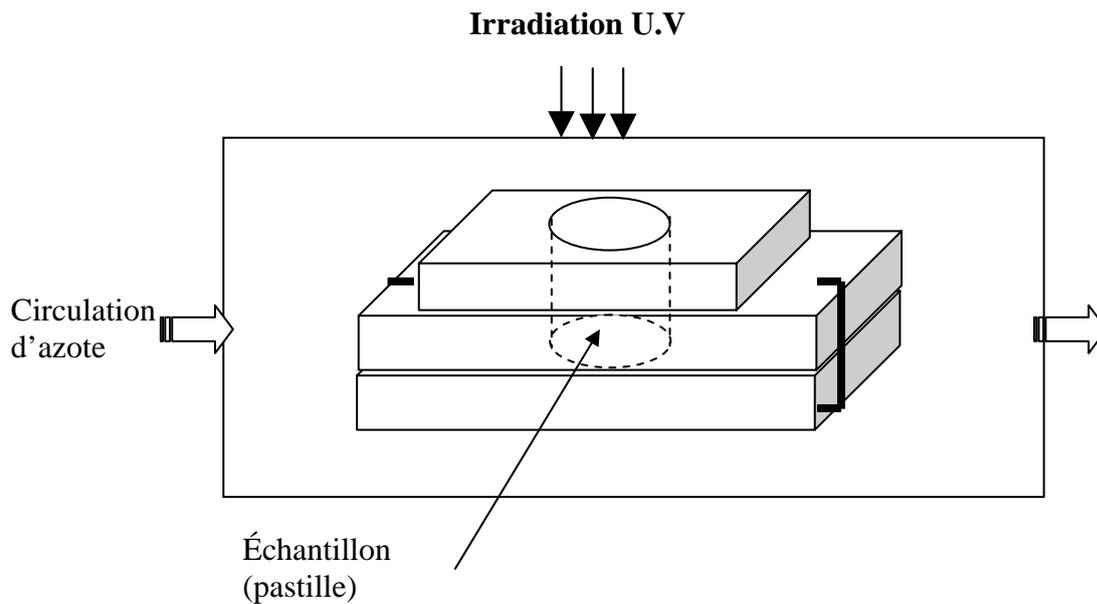
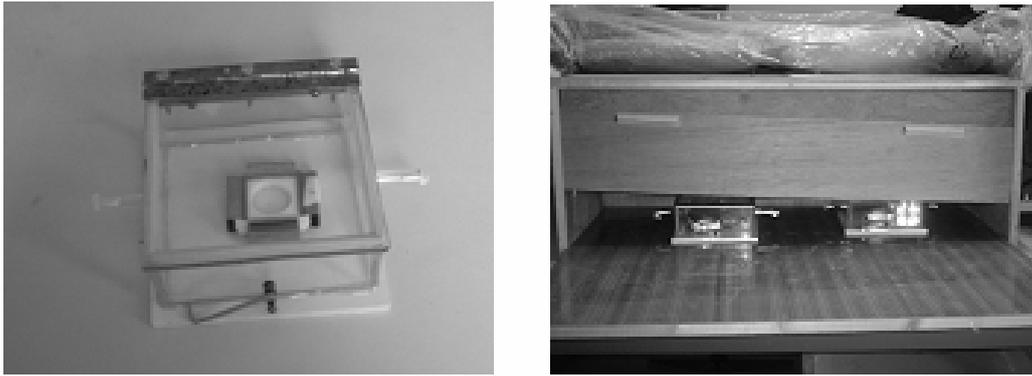


Figure (II.1) : Dispositif utilisé pour l'irradiation UV.

Le deuxième élément essentiel de notre dispositif UV est la source lumineuse. Nous avons utilisé dans notre étude une source lumineuse composée d'une lampe statique de type « Philips TL08 » ayant une longueur d'onde caractéristique $\lambda=365$ nm et une intensité $I_0=1.5$ mW/cm².

Ce dispositif est conçu pour recevoir la chambre réactionnelle (voir figure). Par mesure de sécurité une porte frontale peut se fermer pendant que la polymérisation a lieu pour éviter que les radiations ne soient émises en dehors du dispositif.

I.3 Synthèse des réseaux :

La première étape de cette synthèse est la préparation des solutions photoréactives. Ces solutions sont composées de trois éléments qui sont : Le monomère, l'agent réticulant et le photo-amorceur.

Dans cette étude, nous avons choisi deux types de monomères différents, le *n-butyl-acrylate* (n-ABu) ou le *2-hydroxyéthyl-acrylate* (EHA) de chez Aldrich à une pureté de 99% et 98% respectivement. L'agent réticulant est le *1,6-Hexanediol diacrylate* (HDDA) et le *2-hydroxy 2-méthylpropiophénone* (DAROCUR 1173) comme photo-amorceur. Les formules chimiques des constituants sont illustrées dans le tableau (II.1).

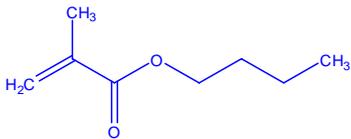
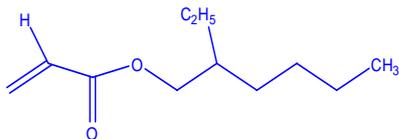
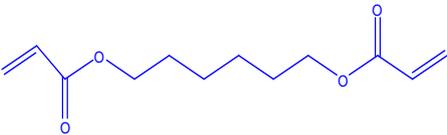
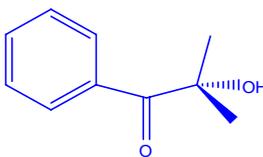
Réseau PABU	Réseau PEHA
Monomère n-butyl acrylate : 	Monomère 2-hydroxyéthyl acrylate : 
HDDA : 	
Darocur : 	

Tableau (II.1) : matériaux contenus dans une solution photo-réactive en vue de la synthèse de réseaux interpénétrés de polymère.

Etant donné que les monomères n-ABu et EHA sont liquides à température ambiante, nous avons décidé de réaliser cette synthèse en masse, c'est-à-dire sans l'ajout de solvant. Les solutions contenaient respectivement 99%, 0.5%,

0.5% de mélange de monomère, agent réticulant et photo-amorceur. La pesée des trois constituants à été faite dans une salle de très faible luminosité afin d'éviter tout risque de dégradation du photo-amorceur et des fonctions acryliques. Une fois les solutions préparées et agitées durant une période suffisamment longue pour être complètement homogène, on verse la quantité de 0.5 grammes d'une solution dans le moule en téflon décrit auparavant. D'un point de vue pratique, il est important de signaler ici que la quantité de solution que l'on verse dans le moule en téflon peut avoir une influence sur l'homogénéité des réseaux obtenus après la polymérisation. En effet, la dose de rayonnement reçu par l'échantillon dépend de son épaisseur. Par exemple, si l'échantillon à polymériser est très épais, la partie supérieure de l'échantillon recevra une dose plus importante que la partie inférieure et le réseau résultant ne sera pas réticulé de façon homogène. Pour éviter de former des gradients de polymérisation dans les échantillons, nous avons prêté une attention particulière à ne pas synthétiser des réseaux dont l'épaisseur soit supérieure à 3 mm.

Le moule en téflon est ensuite placé dans une enceinte étanche en verre où circule un flux d'azote afin d'éviter l'inhibition des processus radicalaire provoqués par l'oxygène. Cette enceinte (chambre réactionnelle) est placée par la suite dans le dispositif contenant la lampe UV où se produiront les réactions radicalaires de polymérisation et de réticulation. Au bout de 5 minutes déjà, on observe la formation des pastilles, mais pour assurer une conversion totale du monomère, on continue l'opération jusqu'à 30 minutes. Une fois la polymérisation achevée, l'échantillon qui était liquide au départ s'est solidifié et devenu un élastomère transparent. Cet échantillon est mis en suite dans une étuve à 30°C sous vide pendant 24 heures dans le but d'extraire de la matrice les monomères et les oligomères qui n'ont pas réagis (qui ne sont pas « attachés » de façon covalente au réseau).

Le réseau obtenu a l'aspect de solide transparent comme illustré dans la figure (II.2) :



Figure (II.2) : Pastilles obtenues.

Plusieurs réseaux isotropes modèles ont été ainsi synthétisés en masse.

L'étape suivante est la synthèse du réseau interpénétré de polymère (IPN) constitué de 0.5% PABu +0.5% PEHA. Pour cela, nous avons agi de deux manières différentes :

1. Dans la première, nous avons versé la même quantité de la deuxième solution qui est toujours liquide, c'est-à-dire 0.5 gramme dans le moule en téflon contenant le réseau solide synthétisé à partir de la première solution. Nous avons effectué une agitation magnétique pendant 5 minutes pour assurer l'homogénéité du système et on a polymérisé le tout de la même façon décrite précédemment. Après 30 minutes, nous obtenons une pastille rigide, transparente, translucide et malléable.
2. La deuxième était de mettre le premier réseaux en contact avec un excès de la deuxième solution contenant le mélange du deuxième monomère avec l'agent réticulant et le photo-amorceur. On laisse le réseau absorber une quantité de la solution jusqu'à ce qu'il atteigne son équilibre de gonflement puis on polymérise l'échantillon. Nous obtenons une pastille assez épaisse et dure et de diamètre de 4 à 5 cm.

I.4 Etude de gonflement :

I.4.1 Méthode de caractérisation:

✓ Dispositif utilisé : Pour l'étude de gonflement, nous disposons d'une balance de précision (Sartorius précision 0.5 mg, 100 g) et trois types de Solvants différents (Méthanol, Toluène et Cyclohexane).



Figure (II.3) : Dispositif utilisé pour l'étude du gonflement des réseaux interpénétrés de polymères dans différents solvants.

✓ Choix des solvants :

Parmi les solvants dans lesquels les échantillons sont immergés, on choisit :

- Un très bon solvant: LE TOLUENE.
- Un assez bon solvant: LE CYCLOHEXANE.
- Un mauvais solvant: LE METHANOL.

✓ Etude de gonflement :

L'étude du gonflement en fonction des différents solvants isotropes dans lesquels les pastilles sont immergées nous renseigne sur la qualité de ces derniers, c'est-à-dire très bon, bon ou mauvais solvant.

Une fois l'échantillon polymérisé et démoulé, il est immergé dans un récipient rempli d'un solvant. On pèse systématiquement la pastille démoulée en suivant une cinétique de gonflement qui va tendre vers un plateau (pour s'approcher d'avantage

du point d'équilibre thermodynamique). On a ainsi (pour caractériser le gonflement) le rapport masse=masse solvant introduit/masse sèche ou le rapport :

$$\text{Taux de gonflement} = \left(\frac{m_g - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Où : m_g est la masse de la pastille gonflée.

m_i est la masse initiale de la pastille (sèche).

On peut suivre également l'évolution du diamètre de la pastille, mais puisqu'au cours du temps le réseaux peut se déformer et se casser, le rapport (II.2) peut être faussé, ce dernier est négligé.

$$\left(\frac{D_g - D_i}{D_i} \right) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Tel que : D_g est le diamètre de la pastille gonflée.

D_i est le diamètre initial de la pastille.

Donc, pour le suivi de la cinétique de gonflement on pèse la pastille pendant 24heures (tous les 5minutes pendant deux heures, puis tous les 10minutes pendant deux autres heures, puis chaque 1h30min.) où l'évolution de masse tend vers une valeur constante (valeur d'équilibre correspondant à une valeur limite de saturation qui atteint plateau). On répète cette procédure pour plusieurs échantillons. Ainsi pour chaque température considérée dans les différents solvants isotropes, on observe un phénomène de gonflement significatif dépendant de la nature du solvant avec une modulation de température et du paramètre d'interaction polymère/solvant.

Le taux de gonflement en masse est défini à l'équilibre par pesée de l'échantillon, on a alors :

Gonflement= (masse introduite- masse sèche)/ masse sèche.

D'où : Taux de gonflement (%)= gonflement \times 100.

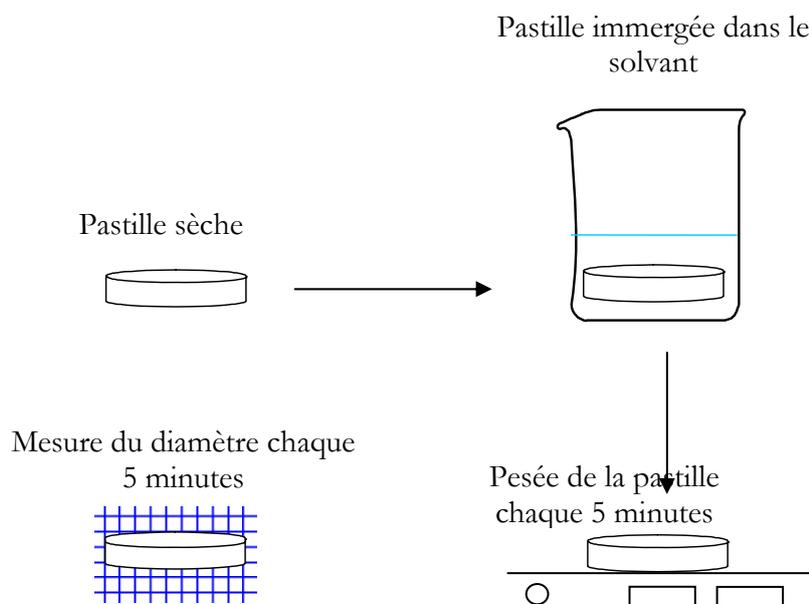


Figure (II.4) : Schéma du dispositif pour l'Etude de la cinétique de gonflement de Pastilles dans un solvant isotrope

II- RESULTATS ET INTERPRETATION :

On présente les résultats relatifs à la cinétique de gonflement de pastilles de l'IPN (polyEHA+polyABu) dans un solvant isotrope en étudiant l'influence de la température, du taux de réticulation et du type de solvants (bon ou mauvais).

De façon générale les résultats de ces investigations montrent qu'avec les solvants isotropes :

1. on a avec le méthanol le gonflement le moins important à température ambiante.
2. le toluène montre un taux de gonflement très important (le plus élevé).
3. pour le cyclohexane le gonflement est assez important et très visible à température ambiante.

Les mesures de cinétique de gonflement ont été effectuées sur des pastilles de réseaux interpénétrés constitué de réseau de polyEHA(EHA/HDDA/DAROCUR1173) et de réseau de polyABu(ABu/HDDA/DAROCUR1173) dans des proportions différentes dans des solvants isotropes (le cyclohexane, le méthanol et le toluène) en étudiant

l'influence des paramètres suivants : la température, le taux de réticulation et le type de solvant.

La figure (II.5) représente la cinétique de gonflement du réseau interpénétré IPN (EHA+ABu) dans le méthanol durant une période de 1440 minutes (24heures).

Dans cette cinétique, on observe un gonflement intermédiaire du réseau interpénétré en comparant avec ses réseaux précurseurs (l'EHA et l'ABu). L'ABu présente un taux de gonflement supérieur (39.39% à $t=540mn$)

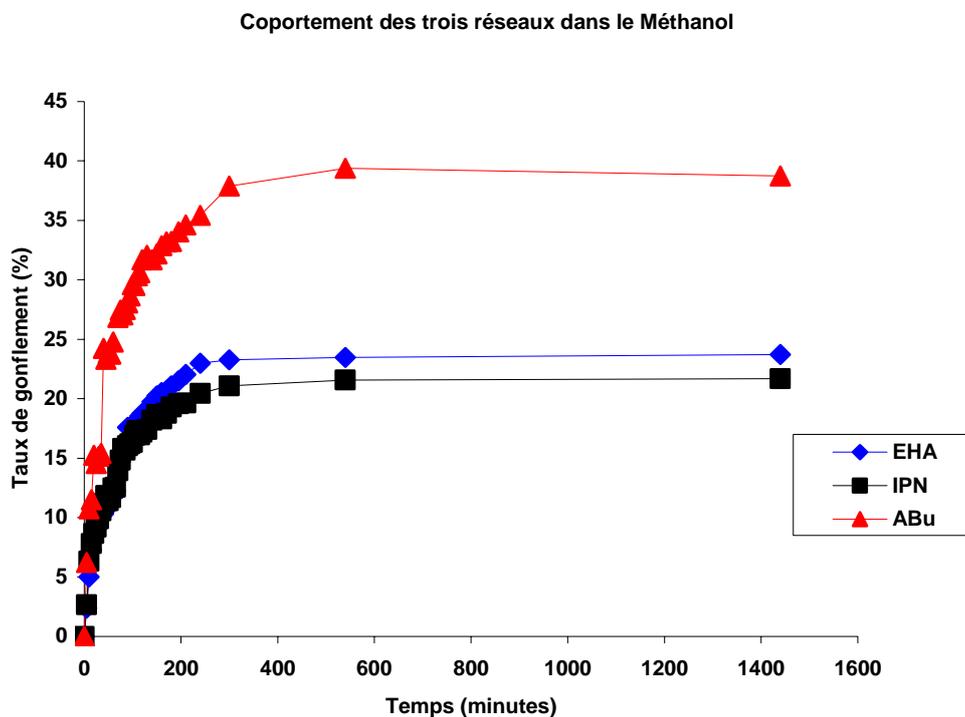


Figure (II.5) : Cinétique de gonflement de l'IPN (EHA+ABu) dans le méthanol, et comparaison avec ses réseaux précurseurs.

La figure (II.6) représente la cinétique de gonflement du réseau interpénétré IPN (EHA+ABu) dans le toluène durant une période de 1440 minutes (24heures). Une observation de cette figure montre une variation très importante du taux de gonflement par rapport au méthanol pour les trois réseaux. Dans le toluène, le réseau interpénétré, ainsi que les deux autres réseaux atteignent

rapidement le plateau qui est environ de 650% pour l'ABu, et de 613% pour l'EHA et de 543% pour l'IPN (EHA+ABu).

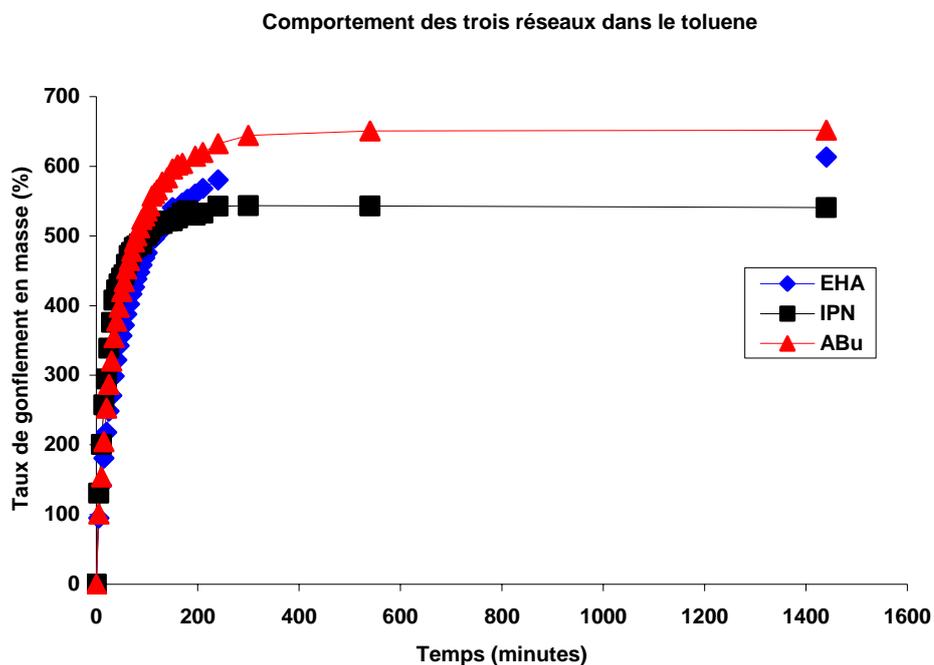


Figure (II.6) : Cinétique de gonflement de l'IPN (EHA+ABu) dans le toluène, et comparaison avec ses réseaux précurseurs.

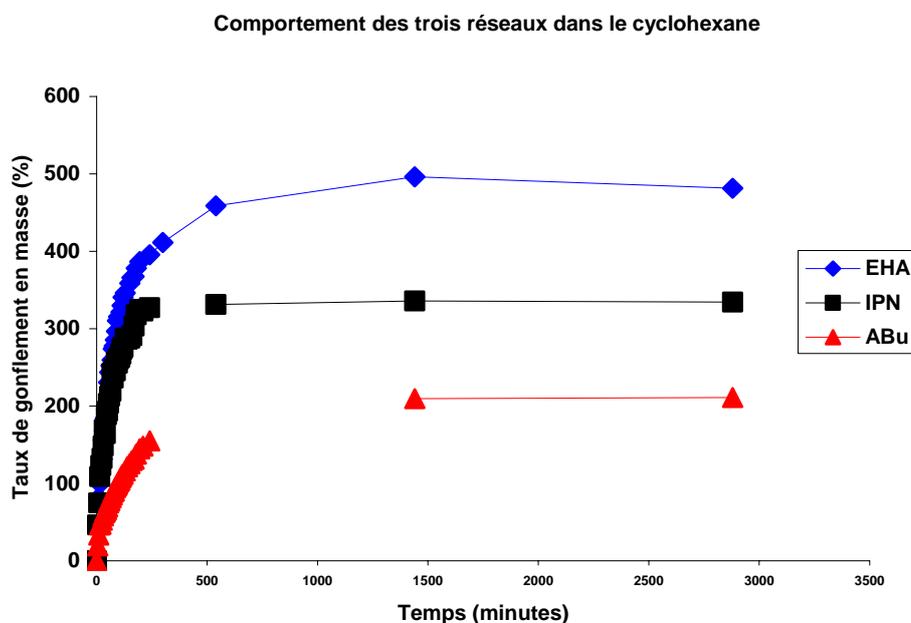


Figure (II.7) : Cinétique de gonflement de l'IPN (EHA+ABu) dans le cyclohexane, et comparaison avec ses réseaux précurseurs.

La figure (II.7) représente la cinétique de gonflement du réseau interpénétré IPN (EHA+ABu) dans le cyclohexane durant une période de 2880 minutes (48heures). L'analyse de cette figure présente une variation du taux de gonflement pour les trois réseaux, l'IPN (EHA+ABu) présente un taux de gonflement intermédiaire (334.40%) tandis que l'EHA présent un taux de gonflement important (481.45%).

✓ Analyse qualitative :

En guise d'analyse des figures relatives aux cinétiques de gonflement montrant la variation du taux de gonflement des trois réseaux dans les trois solvants [Voir figures (II.8) ; (II.9) ; (II.10)], on peut mentionner que :

* L'étude du gonflement en fonction des trois solvants nous a montré que le toluène est un très bon solvant pour les trois réseaux [IPN (EHA+ABu), polyABu et polyEHA]. Le Cyclohexane est un assez bon solvant et enfin le Méthanol est un très mauvais solvant.

* Le cyclohexane présente une particularité dans la pente de la courbe de la cinétique de gonflement qui est lente par rapport au deux autres solvants, puisque les trois échantillons n'atteindront le plateau qu'après un temps de 48 heures.

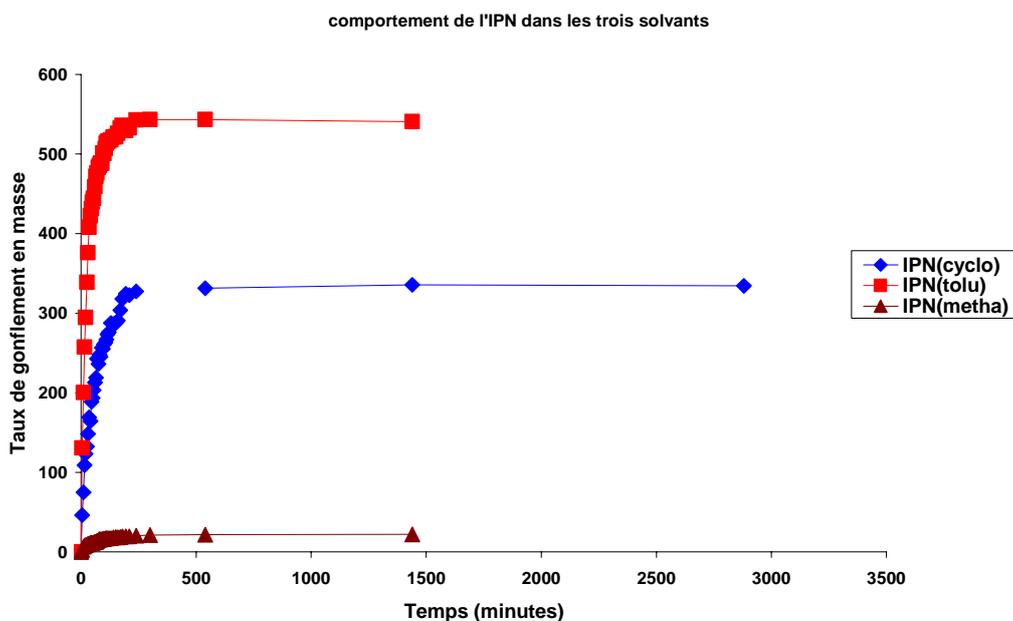


Figure (II.8) : Cinétique de gonflement de l'IPN (EHA+ABu) dans les trois solvants choisis.

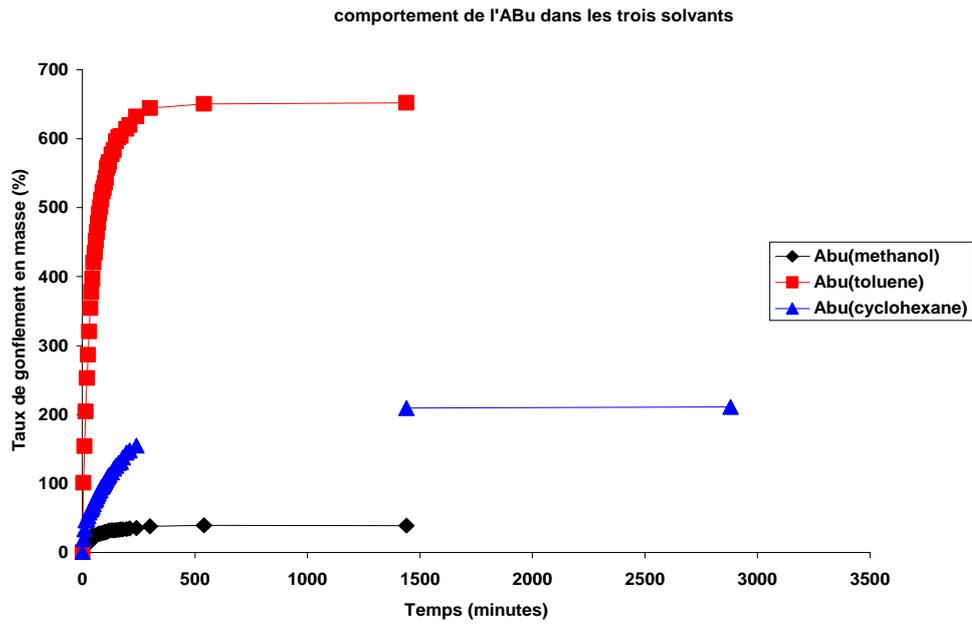


Figure (II.9) : Cinétique de gonflement du réseau PolyABu dans les trois solvants choisis.

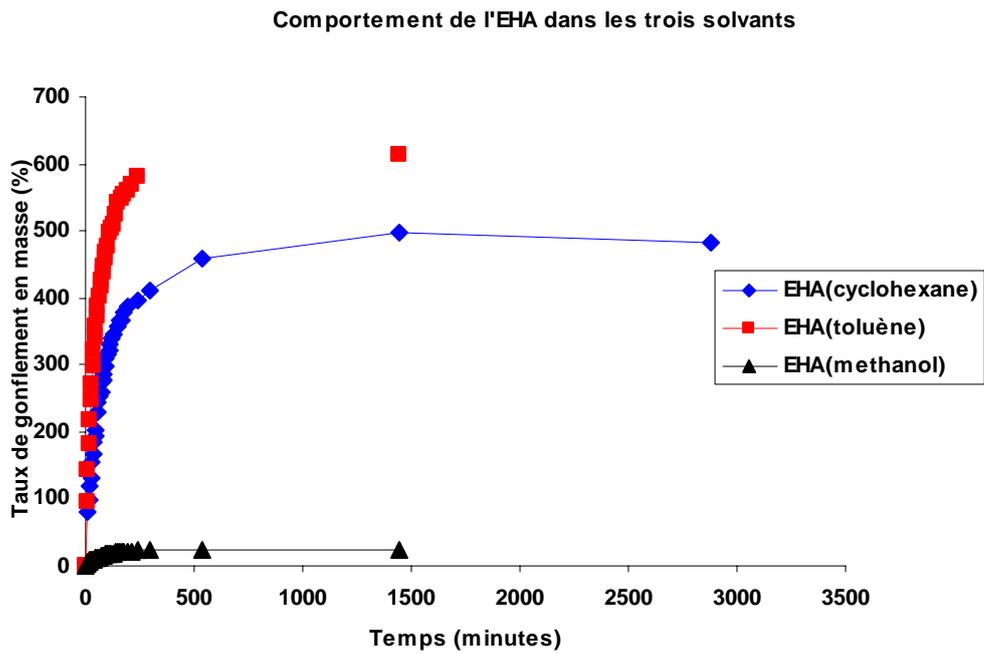


Figure (II.10) : Cinétique de gonflement du réseau PolyABu dans les trois solvants choisis.

III- DIAGRAMMES DE PHASES EXPERIMENTAUX DES SYSTEMES POLYMERES RETICULES/SOLVANT:

Pour le tracé des diagrammes de phases expérimentaux, nous avons procédé de la manière suivante : on place notre échantillon de réseau polymérique (IPN) en contact avec un excès de solvant et on le laisse atteindre son équilibre de gonflement. Puis on place notre système polymère/solvant dans un bain thermostaté avec un thermomètre allant de 10 °C jusqu'à 100 °C. On pèse la pastille chaque 1 heures pour chaque température pour assurer une bonne homogénéité de la température dans tout le système. On calcule ainsi les concentrations ou fractions volumiques Φ pour le gonflement à l'équilibre pour les différentes températures et ceci pour les différents systèmes, ce qui nous permet d'établir des courbes caractéristiques représentées sous forme de diagrammes de phases : Température = f (fractions volumiques).

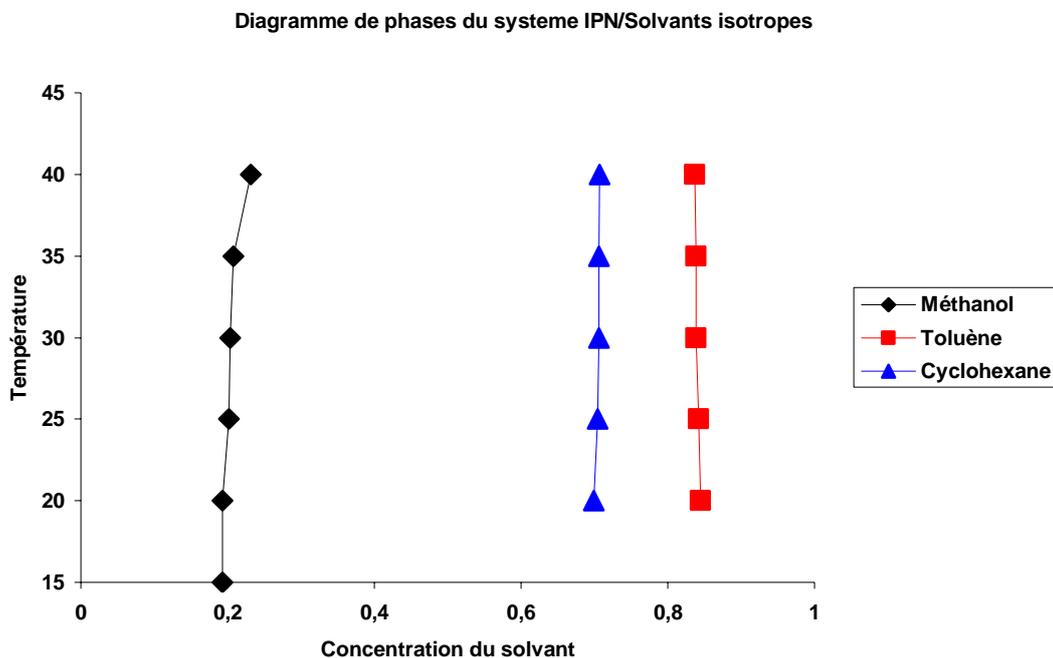


Figure (II.11) : Diagramme de phase expérimental du système IPN/solvants isotropes

La figure (II.11) représente un diagramme de phase du système IPN/solvants isotropes. On observe une même tendance des diagrammes pour les

trois solvants pour les différents solvants étudiés : pour le méthanol et le cyclohexane les diagrammes ont une tendance plus ou moins courbée vers une valeur d'équilibre, alors que pour le toluène la tendance est pratiquement linéaire (valeur d'équilibre thermodynamique indépendante de la température).

IV- CALCUL DU PARAMETRE DE SOLUBILITE DE L'IPN :

Les paramètres de solubilité des réseaux de polymères d'EHA et d'ABu calculés auparavant [7,68] sont donnés par :

- $\delta_{\text{EHA}} = 17.198 \text{ j}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$
- $\delta_{\text{ABu}} = 18.957 \text{ j}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$

Les paramètres de solubilités, ont été calculés en faisant appel à la méthode de détermination de FEDORS.

IV.1 Méthode de détermination de FEDORS [60] :

Cette méthode est la plus utilisée car elle nécessite uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule. En effet, dans les autres modèles, seules les contributions atomiques (Δh_i , Δf_i) au terme énergétique relatif à la vaporisation sont pris en compte. Dans le cas de Fedors, en plus de ce type de contribution, ici à l'énergie de cohésion, notée Δe_i , le volume V du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires Δv_i de chaque atome ou groupe d'atomes d'où :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad (\text{II.3})$$

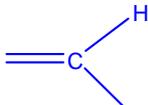
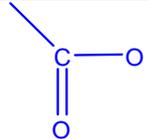
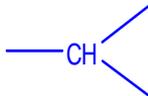
Où : Δe_i est l'énergie de cohésion.

Δv_i est le volume du composé.

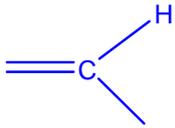
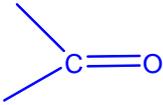
Ainsi, les structures chimiques des réseaux EHA, ABu, l'HDDA, le Darocur et les solvants utilisés sont connues, les valeurs des contributions Δe_i et

Δv_i des atomes et les groupements fonctionnels ont été reportées dans les tables ci-dessous :

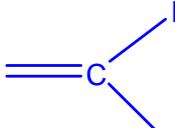
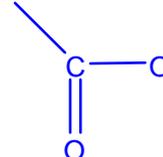
EHA :

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	Δe_i (kj/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
1	H ₂ C =	4,31	28,5
1		4,31	13,5
1		18	18
5	- CH ₂ -	4,94	16,1
2	-CH ₃	4,71	33,5
1		3,43 x 10 ⁻³	- 1
	Total	60,743	206,5

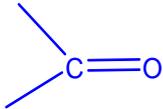
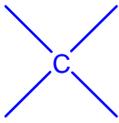
ABu :

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	Δe_i (kj/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
4	—CH ₂	4,94	16,1
2	—CH ₃	4,71	33,5
1		4,31	-5,5
1		18	18
	Total	51,49	143,9

HDDA :

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	Δe_i (kj/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
2	H ₂ C =	4,31	28,5
2		4,31	13,5
2		18	18
6	- CH ₂ -	4,94	16,1
	Total	82,88	216,6

Darocur :

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
1	Phenyl ()	31,9	71,4
1		17,4	1,8
1		1,47	- 19,2
2	- CH ₃	4,71	33,5
1	- OH	29,8	10
	Total	89,99	140

Ce qui nous ramène à écrire :

$$\delta_{PEHA} = \sqrt{\frac{0,99\Delta E_{EHA} + 0,005\Delta E_{Darocur} + 0,005\Delta E_{HDDA}}{0,99 V_{EHA} + 0,005 V_{Darocur} + 0,005 V_{HDDA}}}$$

Ce qui donne : $\delta_{PEHA} = 17.198 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$.

Et de même pour le PABu : $\delta_{PABu} = 18.957 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$.

IV.2 Paramètre de solubilité de l'IPN (EHA+ABu) :

Le calcul du paramètre de solubilité du réseau interpénétré constitué de :

$$\left\{ \begin{array}{l} (99\% EHA + 0.5\% HDDA + 0.5\% Dar) \\ + \\ (99\% ABu + 0.5\% HDDA + 0.5\% Dar) \end{array} \right.$$

Se fait de la même manière que les réseaux précurseurs. En effet :

$$\delta_{IPN(EHA+ABu)} = \sqrt{\frac{(0,99\Delta E_{EHA} + 0,005\Delta E_{Darocur} + 0,005\Delta E_{HDDA}) \times 0,5 + (0,99\Delta E_{ABu} + 0,005\Delta E_{Darocur} + 0,005\Delta E_{HDDA}) \times 0,5}{(0,99V_{EHA} + 0,005V_{Darocur} + 0,005V_{HDDA}) \times 0,5 + (0,99V_{ABu} + 0,005V_{Darocur} + 0,005V_{HDDA}) \times 0,5}}$$

$$\text{Pour l'EHA : } \left\{ \begin{array}{l} \Delta e_T = 61.000345 (Kj / mol) \\ \Delta v_T = 206.218 (cm^3 / mol) \end{array} \right.$$

$$\text{Pour l'ABu : } \left\{ \begin{array}{l} \Delta e_T = 51.53255 (Kj / mol) \\ \Delta v_T = 143.3827 (cm^3 / mol) \end{array} \right.$$

Ce qui nous permet d'écrire :

$$\delta_{IPN(EHA+ABu)} = \sqrt{\frac{30500173 + 25766275}{103109 + 71.69135}} = \sqrt{\frac{56266.448}{174.80035}} = 17.941287 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}.$$

Finalement, on peut écrire :

$$\delta_{IPN(EHA+ABu)} = 17.941287 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}.$$

IV.3 Comparaison du paramètre de solubilité de l'IPN (EHA+ABu) avec celui de ses réseaux précurseurs :

Les paramètres de solubilités du réseaux interpénétré IPN(EHA+ABu), et ceux des deux réseaux EHA et ABu ont été calculés ont faisant appel à la méthode de FEDORS [60]. Les valeurs des paramètres de solubilités des solvants utilisés dans cette étude ont été présent de la littérature [74]. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant, et illustrées dans le graphe qui le suit :

Constituant	Méthanol	Cyclohexane	Toluène	EHA	ABu	IPN(EH A+ABU)
$\delta(j^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$	29.5	16.7	18.25	17.198	18.957	17.941

Tableau (II.2) : Les paramètres de solubilité des différent constituants

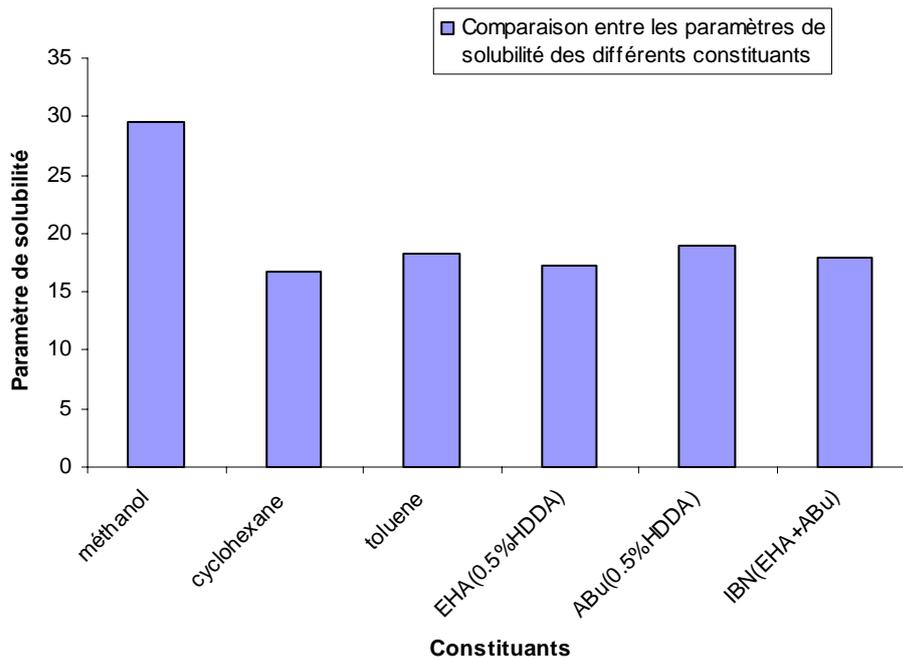


Figure (II.12) : Comparaison des paramètres de solubilité des différents constituants

IV.4 La solubilité (S) :

Par définition, la solubilité S d'un polymère P (Linéaire ou réticulé) dans un solvant s est donnée par :

$$S \sim (\delta_p - \delta_s)^2$$

Avec : δ_p est le paramètre de solubilité du polymère.

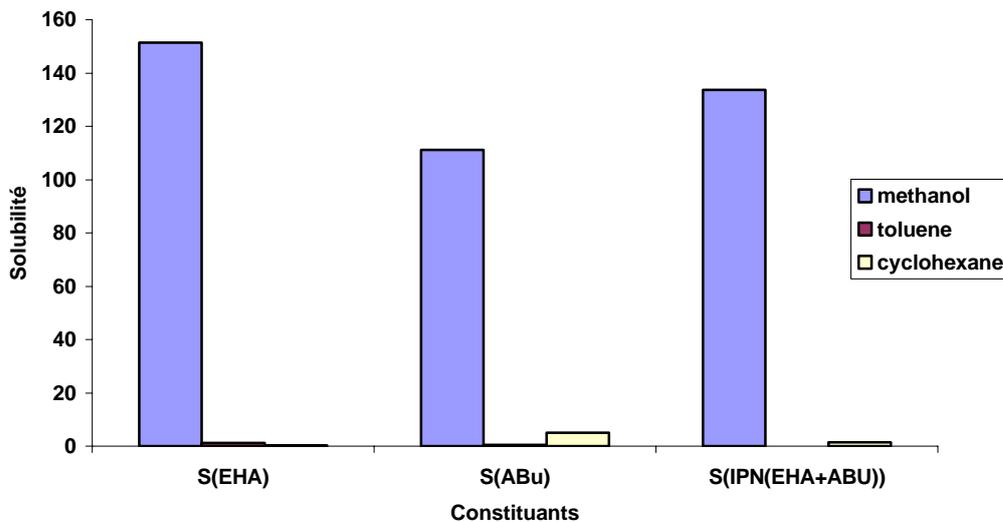
δ_s est le paramètre de solubilité du solvant donné.

En appliquant cette loi pour calculer la solubilité de chaque réseau (EHA, ABu et l'IPN (EHA+ABu)), on pourra prédire le comportement de chaque constituant dans un solvant choisi. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Solvant	S(EHA)	S(ABu)	S IPN _(EHA+ABu)
Méthanol	151.3392	111.1548	133.6104
Toluène	1.1067	0.4998	0.0954
Cyclohexane	0.2480	5.0940	1.5413

Tableau (II.3) : La solubilité de chaque réseau dans un solvant donné

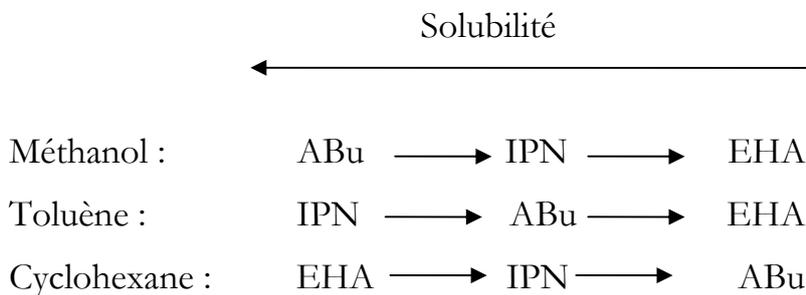
Ce tableau qui définit la différence entre les paramètres de solubilités des solvants indiqués avec ceux des réseaux de polymères étudiés, autrement dit la solubilité des réseaux de polymères dans les différents solvants, nous prédit, avec une certitude plus ou moins bonne, le comportement de chaque polymère dans un solvant choisi. Ce tableau peut être complété par la courbe suivante définissant la solubilité en fonction du solvant choisi.



Figure

(II.13) : La solubilité des réseaux de polymères dans les trois solvants.

Du tableau précédant et la courbe ci-dessus, on peut classer, de façon plus simple, le comportement de chaque réseau de polymère dans chaque solvant comme suit :



IV.5 Interprétation des résultats théoriques :

Plus la différence entre les paramètres de solubilité (La solubilité) de chaque réseau de polymère et celle de chaque solvant est grande, plus le réseau polymère est moins soluble dans ce solvant, et vice-versa.

Le comportement des réseaux de polymères dans chaque solvant est ainsi :

*Méthanol : Le réseau IPN (EHA+ABu), a un comportement intermédiaire entre ses deux réseaux précurseurs. L'ABu présente une solubilité petite par rapport aux deux autres réseaux, suivi de l'IPN (EHA+ABu) et enfin l'EHA.

*Toluène : La pente de la courbe représentant le comportement de l'IPN (EHA+ABu) est grande par rapport aux deux autres pentes. L'IPN (EHA+ABu) est le plus soluble dans le toluène théoriquement et il présente la pente la plus élevée expérimentalement, ce qui est en total accord avec la théorie. La saturation est très vite atteinte, ceci est expliqué par l'espace limité dans le réseau interpénétré.

*Cyclohexane : Contrairement aux deux autres solvants, le Cyclohexane présente un gonflement du réseau polymère très lent, la saturation est atteinte en un temps de 48h. L'IPN (EHA+ABu) a un comportement intermédiaire entre l'EHA et l'ABu et l'EHA présente une bonne compatibilité. Les prédictions théoriques, ici, sont aussi bonnes.

V- CONCLUSION :

D'un point de vue théorique, l'étude du gonflement est un test de première importance des théories moléculaire de l'élasticité caoutchoutique. En général, on entend par le terme gonflement tous processus au cours duquel un réseau de polymère réticulé est mis en contact avec un solvant. Une grande variété d'expériences liées au gonflement a été conduite, dont les principales sont :

1) Equilibre de gonflement : Ce type d'étude est le plus répandu. Le réseau est mis en contact avec un excès de solvant. Le système est ainsi libre d'atteindre son équilibre thermodynamique.

2) Déformation de réseaux gonflés : Les réseaux de polymères contenant une certaine quantité de solvant sont soumis à différents types de déformations mécaniques (uniaxiales, biaxiales, torsion,). Les propriétés du gel sont alors étudiées en fonction de la structure du réseau et du taux de gonflement du gel.

Dans ce chapitre, on a présenté la méthodologie générale pour la préparation des échantillons de réseaux interpénétrés (IPN) à base de monomères EHA et ABu, élaborés par photopolymérisation radicalaire sous UV, dont on a étudié les propriétés mécaniques (gonflement). Nous avons vu, en premier temps, leur comportement dans trois solvants différents (Méthanol, Toluène et le Cyclohexane) en fonction de la composition, puis en fonction de la température ce qui nous a permis d'en déduire les diagrammes de phases expérimentaux. Enfin, nous avons déterminé le paramètre de solubilité de chaque constituant par la méthode empirique connue de Fedors.

CHAPITRE III

Exploitation des résultats expérimentaux avec le modèle de Fick

*Ce qui est affirmé sans preuve
peut être nié sans preuve.*

Euclide

AVANT PROPOS

Le phénomène de diffusion a pour origine le mouvement brownien moléculaire [69], il se présente au sein de tout mélange constitué d'un soluté et d'un solvant. Chacun d'eux migre (diffuse) vers les régions de plus faibles concentrations afin que la répartition des forces moléculaires soit uniforme dans la totalité du mélange.

Les deux formes principales de diffusion suivent les mêmes lois issues de la loi de Fourier :

$$\varphi = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial n} \quad (\text{III.1})$$

Fick a établi à partir de cette équation sa formule qui définit la densité de flux de particules notée \vec{j}_n qui représente la quantité de matière traversante, par seconde, l'unité d'aire d'une surface normale à la direction de propagation des particules. D'après Fick, \vec{j}_n est proportionnelle au gradient de concentration de particules :

$$j_n = -D \frac{\partial N}{\partial n} \quad (\text{III.2})$$

Dans ce chapitre, nous présentons une exploitation théorique des résultats expérimentaux obtenus et présentés dans le chapitre II à partir du modèle de diffusion de Fick.

I. MODELE DE DIFFUSION DE FICK :

Le transport de matières par diffusion été quantifié par Fick dès 1855. Des lois empiriques, qui ont reçu une démonstration théorique par Albert Einstein avec ses travaux sur le mouvement brownien [69].

Des études préalables [7,10] réalisées au laboratoire ont permis de déterminer le coefficient de diffusion des échantillons de PEHA et de PABu dans divers solvants (Méthanol, Toluène, Cyclohexane) à partir du modèle théorique de Fick qui corrèle bien les résultats expérimentaux.

La diffusion Fickienne est rencontrée dans les solides homogènes isotropes et non plastiques par l'élément diffusant (le solvant), elle est caractérisée par deux paramètres :

- ✓ un coefficient de diffusion D indépendant du temps et de l'espace, ainsi que de la concentration en molécules du solvant puisque nous nous plaçons dans le cas de phénomènes physiques réversibles (pas d'hydrolyse, courbes d'absorption du solvant et désorption superposées).
- ✓ un seuil d'absorption du solvant asymptotique atteint pour un temps infini correspondant à l'équilibre et caractérisé par la valeur correspondante du gain de masse m_{∞} généralement exprimé en pourcentage.

La diffusion s'effectue dans une seule direction (solvants isotropes), ce qui a permis d'écrire la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III.3})$$

La détermination de D s'effectue expérimentalement à partir des points obtenus lors des diverses expériences. La formule à appliquer pour déterminer D est différente en fonction des points choisis sur la courbe [70]. Il faudra donc veiller à choisir la bonne formule pour le tracé des courbes de Fick. Les relations suivantes ont été obtenues avec une bonne approximation [70, 10]:

$$\frac{m_t}{m_f} < 0.5 \text{ ou } \frac{\sqrt{Dt}}{L} \leq 0.2, \text{ on a } \frac{m_t}{m_f} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{III.4})$$

$$\frac{m_t}{m_f} = 0.5 \text{ on a } D = \frac{0.05}{(t/L^2)_{1/2}} \quad (\text{III.5})$$

$$\frac{m_t}{m_f} > 0.5 \text{ on a } \frac{m_t}{m_f} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{L^2}\right) \quad (\text{III.6})$$

II. EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX :

II.1 modèle mathématique :

Pour déterminer le comportement dynamique du gonflement, nous avons effectué une série d'expériences en immersion dans des solvants isotropes, à une température ambiante des pastilles IPN (EHA+ABu). Le but était de vérifier la validité du modèle de Fick dans notre cas (c'est-à-dire si les courbes expérimentales obtenues pour la cinétique de gonflement sont identiques à celles des courbes théoriques correspondant au modèle de Fick : courbe de la fonction exponentielle).

Le gonflement du réseau peut être exprimé par le rapport de gonflement en masse donné auparavant :

$$q = \frac{W_s}{W_d} \quad (\text{III.7})$$

Où : W_s est la masse du gel contenant le solvant.

W_d est la masse du réseau polymérique à l'état sec.

La portion de la courbe d'absorption du solvant $\left(\frac{m_t}{m_f}\right)$ est donnée par

l'équation suivante [71] :

$$\left(\frac{m_t}{m_\infty}\right) = k_1 t^n \quad (\text{III.8})$$

Où : m_t est la masse du solvant absorbé à l'instant t .

m_∞ est la masse du solvant absorbé à l'équilibre.

k_1 est une constante caractéristique du gel.

n est une exposante caractéristique décrivant le mode de mécanisme de diffusion. $n=0.5$ indique une diffusion Fickienne, $n>0.5$ indique une diffusion non-Fickienne et $n=1$ indique le cas de la relaxation contrôlée.

Les constantes n et k_1 sont calculées à partir des graphes de $\ln(m_t/m_f)$ en fonction de $\ln(t)$.

Le comportement dynamique du gonflement du réseau de polymère dépend de la contribution relative du solvant entrant et de la relaxation des chaînes de polymères.

Des modèles discutés précédemment, n'arrivait pas à donner une analyse adéquate pour un $\left(\frac{m_t}{m_f}\right)=0.60$. Pour obtenir un modèle décrivant ce

comportement, on suppose que pour les longues périodes, la sorption du solvant a été dominée par la relaxation du réseau de polymère et que le processus de sorption du polymère par relaxation été du premier ordre. Donc, l'équation différentielle de Berens-Hopfenberg [72] pour les processus de relaxation s'écrit comme suit :

$$\frac{dm_t}{dt} = k_2 (m_\infty - m_t) \quad (\text{III.9})$$

Où : k_2 est la constante du taux de relaxation. L'intégration de cette équation ramène à :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - A \exp(-k_2 t) \quad (\text{III.10})$$

Où : A est une constante.

Dans cette étude, les constantes A et k_2 sont calculées à partir des graphes de $\ln(1-m_t/m_f)$ en fonction de t à des temps supérieurs à ceux correspondants à

$$\left(\frac{m_t}{m_f}\right)=0.60.$$

II.2 Résultats et discussion :

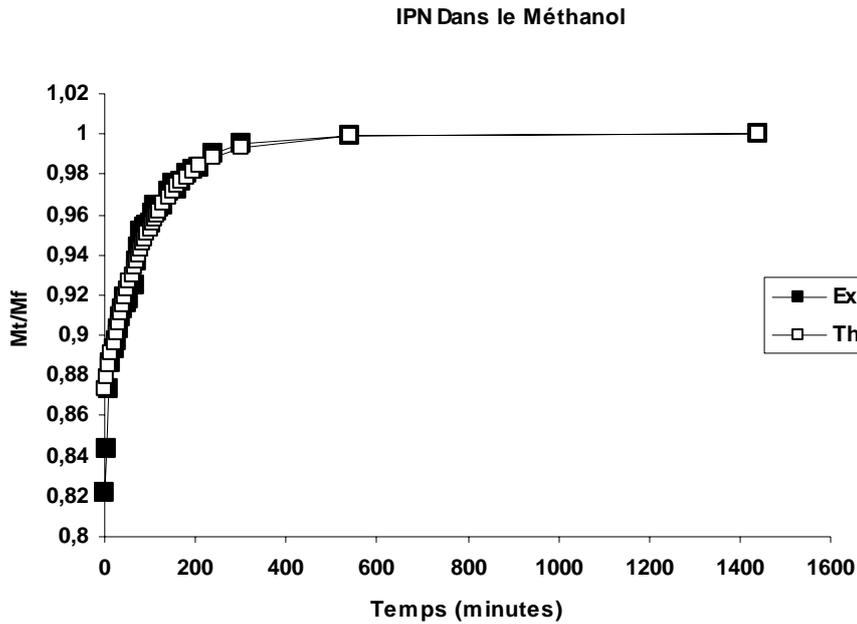


Figure (III.1) : Courbe expérimentale et théorique pour le système IPN/Méthanol.

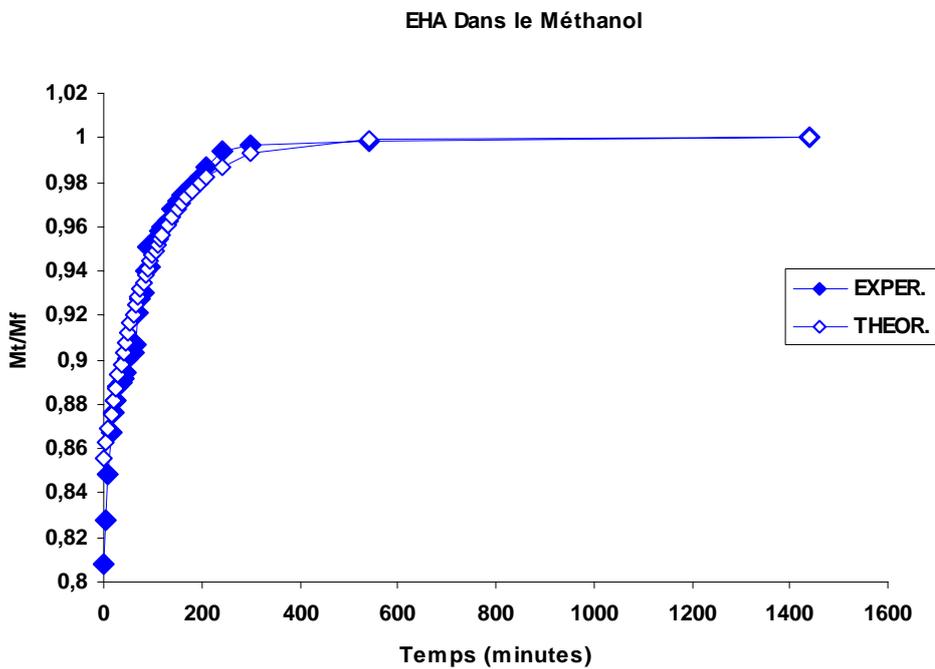


Figure (III.2) : Courbe expérimentale et théorique pour le système EHA/Méthanol.

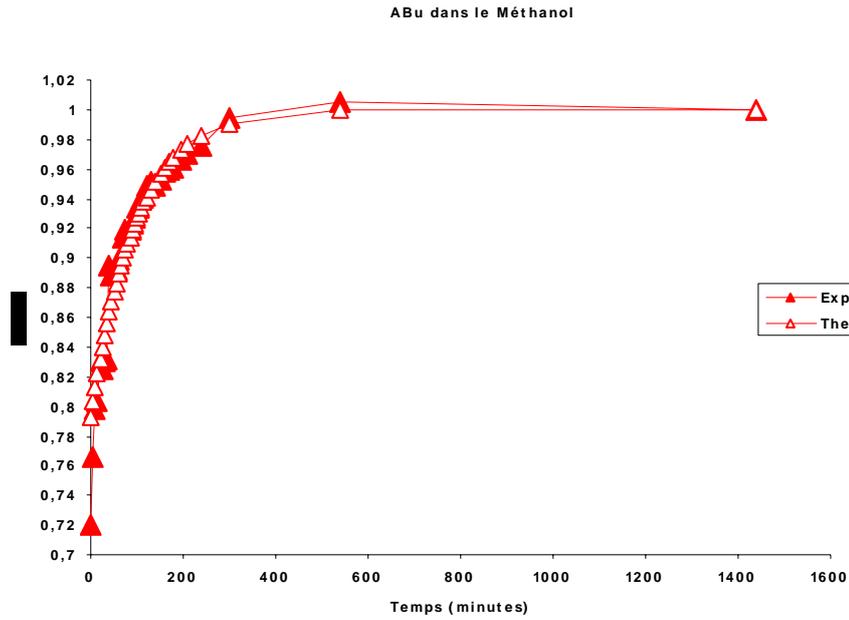


Figure (III.3) : Courbe expérimentale et théorique pour le système ABu/Méthanol.

Les figures (III.1) ; (III.2) et (III.3) montrent une superposition des courbes théoriques obtenues avec le modèle de Fick avec les courbes expérimentales pour les systèmes IPN, EHA, ABu/Méthanol. Une bonne corrélation est observée pour les trois cas.

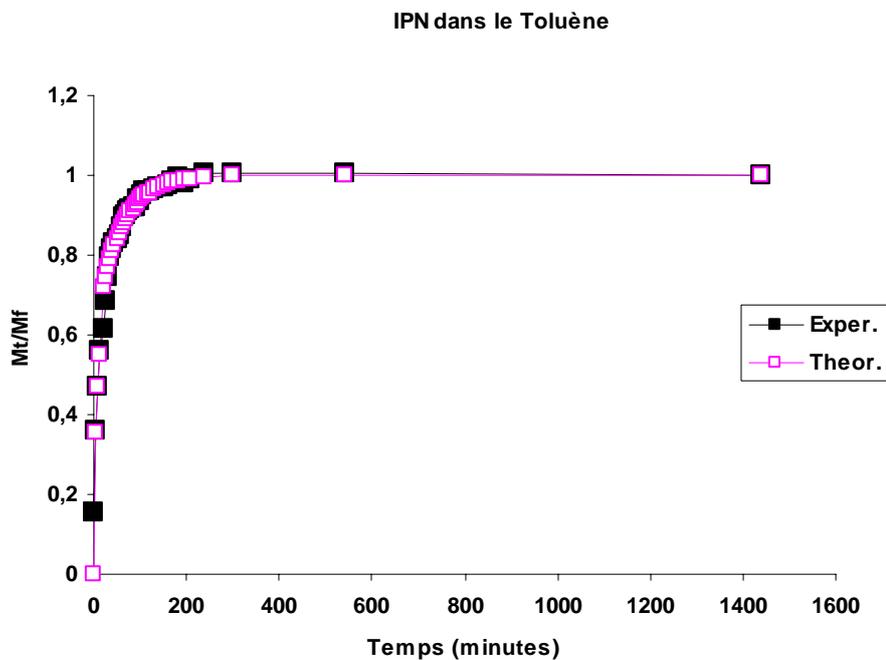
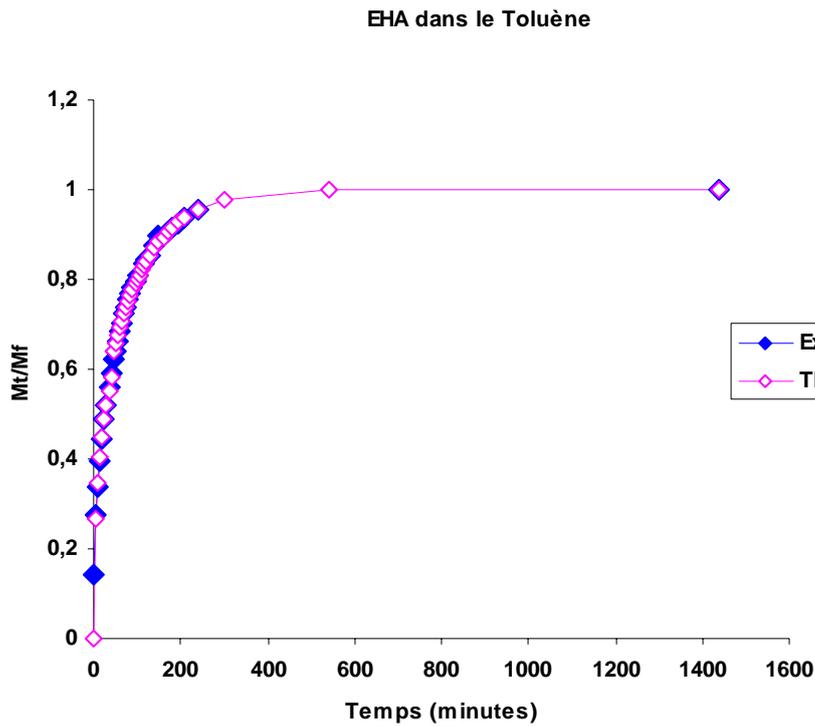


Figure (III.4) : Courbe expérimentale et théorique pour le système IPN/Toluène.



Figure

(III.5) : Courbe expérimentale et théorique pour le système EHA/Toluène.

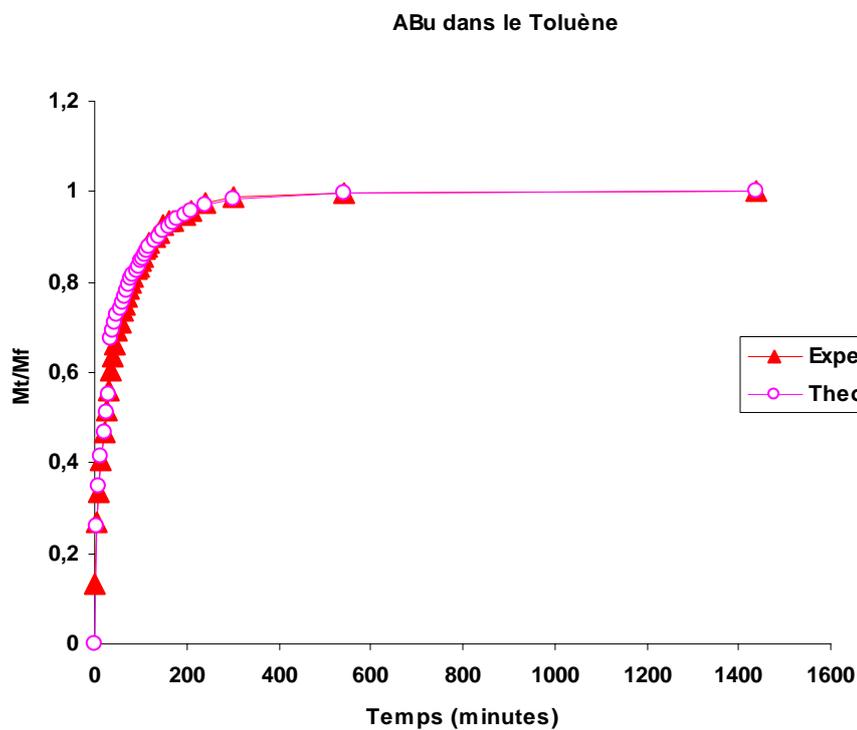


Figure (III.6) : Courbe expérimentale et théorique pour le système ABu/Toluène

Les figures (III.4) ; (III.5) et (III.6) montrent une bonne corrélation des courbes théoriques obtenues avec le modèle de Fick avec les graphes expérimentaux pour les systèmes IPN, EHA, ABu/Toluène. On remarque bien que les courbes théoriques et expérimentales sont superposables, notamment pour les points supérieurs à ceux correspondants à $\left(\frac{m_t}{m_f}\right)=0.60$.

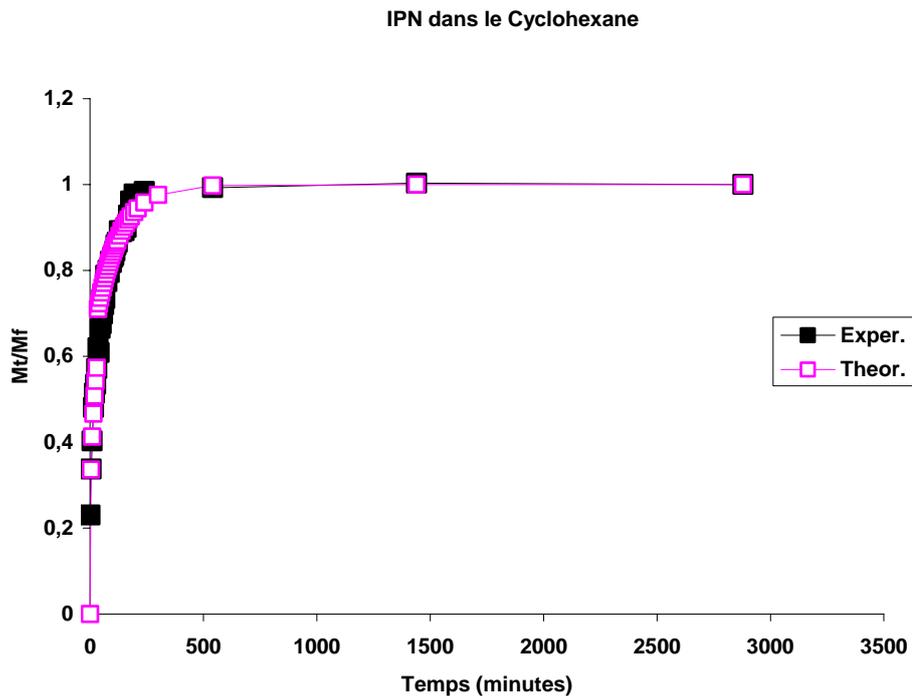


Figure (III.7) : Courbe expérimentale et théorique pour le système IPN/Cyclohexane.

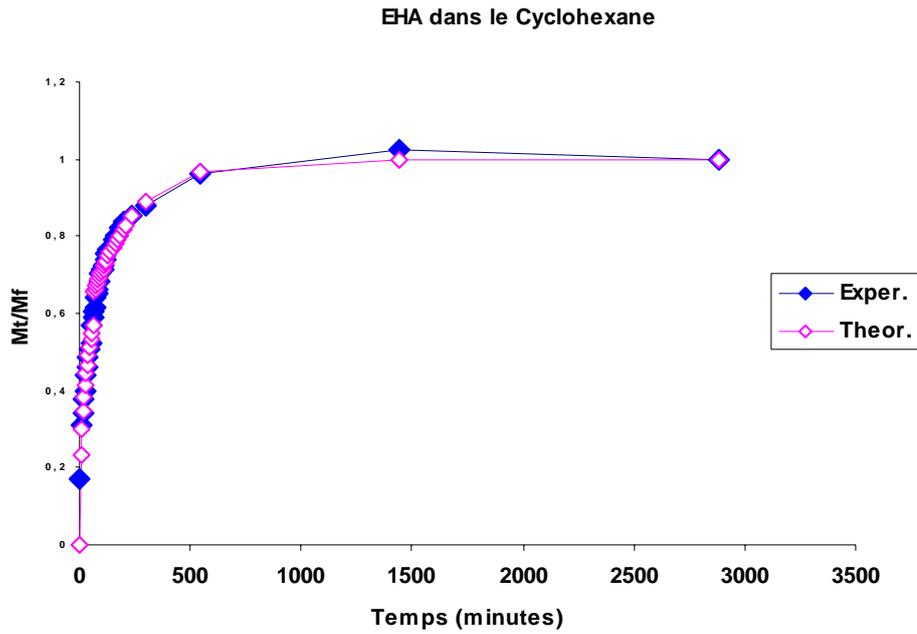


Figure (III.8) : Courbe expérimentale et théorique pour le système EHA/Cyclohexane.

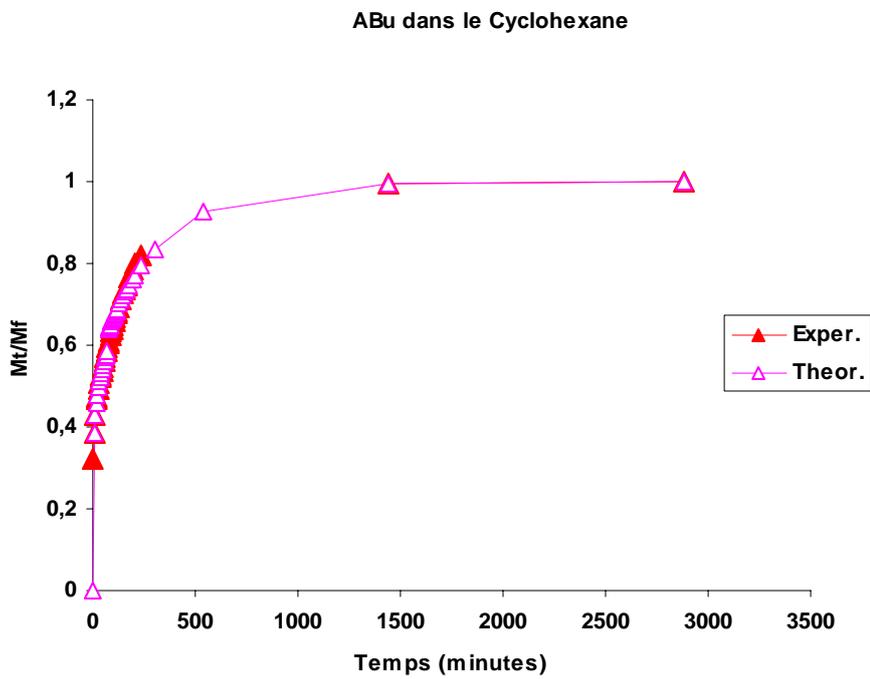


Figure (III.9) : Courbe expérimentale et théorique pour le système ABu/Cyclohexane.

Les figures (III.7) ; (III.8) et (III.9) montrent également une bonne corrélation des courbes théoriques obtenues avec le modèle de Fick avec les graphes expérimentaux pour les systèmes IPN, EHA, ABu/Cyclohexane pour un temps de 48 heures. Là aussi, la superposition des courbes expérimentales et théoriques est claire.

✓ Analyse qualitative :

L'analyse de ces courbes nous renseigne que la diffusion du solvant isotrope dans nos échantillons polymériques étudiés au cours du temps est gouvernée par les interactions réseau polymère/Solvant isotrope. C'est-à-dire que la nature du solvant et l'architecture du réseau jouent un rôle majeur.

Le phénomène de diffusion des trois réseaux IPN, PEHA et PABu dans le Méthanol est dominé par la relaxation des réseaux, puisque les courbes ne commencent qu'à des $\left(\frac{m_t}{m_f}\right) > 0.60$, ce qui est conforme avec l'hypothèse que le Méthanol est un mauvais solvant. L'absorption dans ce cas est lente puisque la pente d'absorption est moins raide que celle pour les autres solvants.

Dans le cas des systèmes réseaux polymères/Toluène et réseaux polymères/Cyclohexane, on remarque que les courbes sont constituées de deux parties :

- Une partie linéaire et qui caractérise l'absorption du solvant par le réseau de polymère, puisque les deux solvants sont bons.

- Une deuxième partie pour des $\left(\frac{m_t}{m_f}\right) > 0.60$, non linéaire (Courbe exponentielle) qui est due à la relaxation des chaînes du réseau.

III- CONCLUSION :

Le phénomène de diffusion est gouverné par la loi de Fick. C'est un phénomène qui intervient par exemple lors du mélange de substances.

Dans ce chapitre, nous avons fait une exploitation théorique des résultats expérimentaux présentés dans le chapitre II. Une bonne corrélation a été signalée.

CHAPITRE IV

Propriétés optiques et mécaniques

*On fait la science avec des faits,
comme on fait une maison avec
des pierres : mais une
accumulation de faits n'est pas
plus une science qu'un tas de
pierres n'est une maison.*

Henri Poincaré

AVANT PROPOS

Le phénomène de réfraction désigne le changement de direction de la lumière au passage d'un milieu à un autre. La notion d'indice a d'abord été introduite empiriquement comme coefficient dans les lois de Snell-Descartes [73].

L'indice de réfraction d'un milieu déterminé pour une certaine radiation monochromatique caractérise la vitesse de propagation de cette radiation dans ce milieu. Il dépend des paramètres qui caractérisent ce milieu: température, pression, densité, etc. Ainsi, l'indice de l'air est égal à 1,0002926 dans les conditions normales de température et de pression, mais cet indice dépend de la masse volumique de l'air, et sa variation continue entre des couches d'air de température différente. Ceci permet d'expliquer les mirages.

Les contraintes imposées à un matériau transparent modifient son indice. La conséquence est généralement l'apparition d'une biréfringence liée à l'anisotropie qui en résulte. Ceci est utilisé pour étudier certaines structures mécaniques.

Dans ce chapitre, on effectue des mesures de l'indice de réfraction de nos échantillons polymériques en utilisant la méthode de Brewster et ceci en vue de caractériser leurs propriétés optiques (Transmission). On présente aussi des essais mécaniques d'élongations afin de mettre en évidence les propriétés mécaniques (Elasticité) des échantillons.

I. LES PROPRIETES OPTIQUES :

I.1 Introduction :

La détermination des propriétés optiques, en particulier l'indice de réfraction, permet de prédire les performances de transmission optique du matériau et donc de son application comme matrice pour les matériaux composites PDLC ou comme filtres optiques à base de réseaux interpénétrés de polymères (IPNs) ou comme matériau biomédical compatible utilisé dans la correction de la vue : Lentille de contact.

I.2 Mesure de l'indice de réfraction :

I.2.1 Relation de Lorentz-Lorentz :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = \frac{Na}{3e_0} \quad (\text{IV.1})$$

Ou : n : indice de réfraction.

N : Nombre de molécules par unité de volume

a : polarisabilité totale des molécules.

e_0 : permittivité du matériau.

La polarisabilité totale d'une molécule possède une composante.

- électronique qui est dépendante de la nature atomique et de la structure électronique des molécules.
- Atomique qui est faible pour les polymères usuels.
- Dipolaire (dipôle permanent des molécules) dont la valeur est négligeable pour les fréquences de la lumière visible.

Ces termes dépendent de la fréquence du champ électro-magnétique et donc de la longueur d'onde. Cette variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde est appelée dispersion. Elle entraîne en lumière naturelle des aberrations chromatiques.

I.2.2 Travail expérimental :

✓ **Angle de Brewster :**

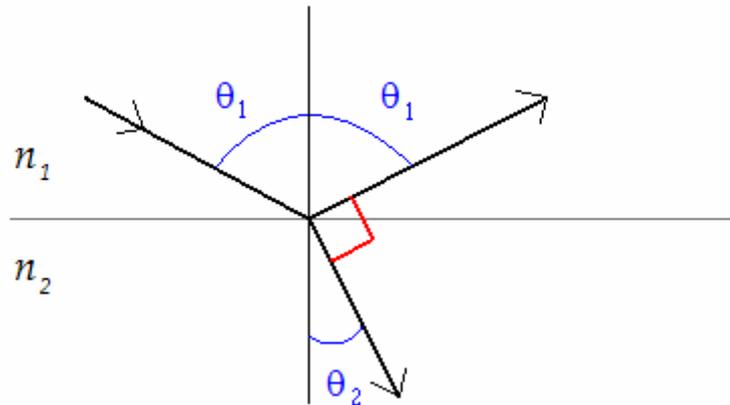


Figure (IV.1) : Schéma descriptif de l'Angle de Brewster.

En optique, pratiquement, l'angle de Brewster est l'angle d'incidence à la surface d'un dioptre pour lequel le rayon réfléchi et le rayon réfracté forment un angle droit. On peut alors le calculer simplement en utilisant les lois de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad (\text{IV.2})$$

Avec n_1 et n_2 les indices des milieux. Dans le cas particulier qui nous occupe, cette loi se traduit par :

$$n_1 \sin(\theta_B) = n_2 \sin(90 - \theta_B) = n_2 \cos(\theta_B) \quad (\text{IV.3})$$

En réarrangeant, on obtient :

$$\theta_B = \arctg\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (\text{IV.4})$$

✓ **Résultats expérimentaux :**

La mesure de l'indice de réfraction a été effectuée au laboratoire d'Optique. On dispose d'un banc optique qui contient une source lumineuse. Une plaque de verre est placée près de la source lumineuse afin d'absorber les rayons rouges que contient le faisceau lumineux, ce rouge qui peut nous conduire à des erreurs. Des lentilles polarisantes sont aussi ajoutées au banc pour s'assurer que la lumière sortante

est bien parallèle au plan d'incidence et enfin un détecteur pouvant tourner librement en indiquant en même temps l'angle.

Les échantillons sont de tailles de 1 cm × 1 cm × 1 mm.

Les mesures de l'angle de Brewster nous ont permis d'obtenir directement l'indice de réfraction de nos échantillons. En effet, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Echantillon	Angle mesuré (Degrés)	Indice de réfraction
PABu	$\theta = 53.8$	$n = 1.3663$
PEHA	$\theta = 53.8$	$n = 1.3663$
IPN (ABu dominant)	$\theta = 51.7$	$n = 1.2662$
IPN (EHA dominant)	$\theta = 53$	$n = 1.3270$

Tableau (IV.1) : Les différents indices de réfraction pour les différents échantillons.

I.3 Analyse qualitative :

Les résultats obtenus des mesures de l'indice de réfraction des différents échantillons, nous ramènent à dire : plus la densité du réseau augmente, plus l'indice de réfraction diminue, ceci veut dire que la densité du réseau et la taille des molécules jouent un rôle important dans la réfraction de la lumière par les réseaux de polymères. Lorsqu'on passe d'un réseau faiblement réticulé à base de monomère acrylate (EHA ou ABu à 0.5% HDDA) à un réseau IPN à base de deux monomères acrylates avec le même taux de réticulation, on augmente l'ordre dans l'édifice polymérique et donc l'isotropie.

Koehen et al. [53], présentaient une méthode pour la détermination de l'indice de réfraction en fonction du paramètre de solubilité des échantillons (δ_d).

Nous avons calculé le paramètre de solubilité δ_d les différents échantillons par la méthode de Krevelev [74].

Dans sa méthode, il proposa une méthode pour déterminer les paramètres de solubilité proposés par Hansen (Voir Chapitre I, page 22). Nous nous sommes intéressés à δ_d qui représente les forces de dispersion.

L'équation donnant l'indice de réfraction en fonction du paramètre δ_d est déduite à partir de l'équation de Lorentz-Lorentz et est sous la forme suivante :

$$\delta_d = 9.55n_d - 5.55 \quad (\text{IV.5})$$

Cette équation est donnée avec un facteur de corrélation égale à 0.90 et une erreur standard de 0.32.

Les valeurs pour δ_d sont données dans le tableau (IV.2).

Echantillon	δ_d	n_d
PEHA	15.79	1.74
PABu	15.8523	1.74

Tableau (IV.2) : Valeurs de δ_d et de n_d pour le PEHA et le PABu.

Si on compare les résultats du tableau (IV.1) et ceux donnés dans le tableau (IV.2), il nous est clair que les résultats des indices de réfraction sont satisfaisants, vu la marge d'erreur donnée par ce modèle.

II. LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES :

L'interprétation des propriétés élastiques des réseaux a donné lieu à un nombre considérable de développements théoriques dont le but essentiel est de relier l'état de déformations des chaînes au niveau moléculaire à la déformation macroscopique externe appliquée au réseau.

II.1 Gonflement et élasticité des gels étirés [74] :

Les polyacrylates qui sont considérés comme un réseau pré étiré isotropiquement par gonflement peut également être soumis à un étirement uni

axial selon la direction Oz par exemple. Le traitement de l'élasticité des gels requiert la définition d'un état de référence de système qui est en général l'état de préparation de réseau. De plus, on distingue deux taux de déformations que l'on peut schématiser sur la figure ci-dessous :

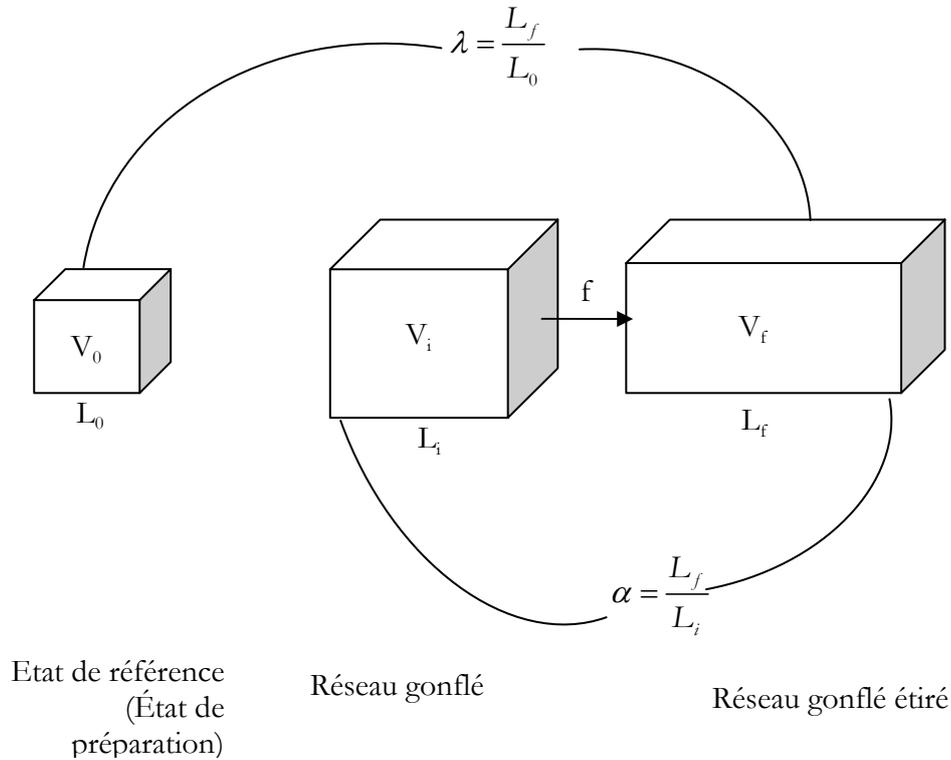


Figure (IV.2) : Schéma descriptif d'un gel étiré soumis à un étirement uni axial.

$\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$, désignent le taux de déformation de l'échantillon par rapport à l'état de référence qui est l'état de préparation du réseau caractérisé par le volume V_0 . V_0 représente donc le volume (polymère+solvant) si la réticulation s'opère en solution. $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ représentent les taux de déformation du réseau gonflé. Avant l'application de la déformation, le réseau gonflé est caractérisé par le volume V_i . Si l'on suppose qu'aucune quantité de solvant n'entre ni ne sort au cours de la déformation :

$$V_i = V_f \text{ et } \alpha_x, \alpha_y, \alpha_z = 1$$

Les taux de déformations sont reliés de la manière suivante:

$$\lambda_z = \alpha_z (V_i/V_0)^{1/3} = \alpha (V_i/V_0)^{1/3} \quad (\text{IV.6})$$

$$\lambda_x = \lambda_y = \alpha^{-1/2} (V_i/V_0)^{1/3} \quad (\text{IV.7})$$

Si dans l'expression générale de l'énergie libre stockée de manière élastique, à savoir:

$$F = P \frac{\nu k T}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (\text{IV.8})$$

On remplace les valeurs de λ par leurs expressions respectives, on aboutit à:

$$F = P \frac{\nu k T}{2} \left(\frac{V_i}{V_0} \right)^{2/3} \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \quad (\text{IV.9})$$

La force par unité de surface non déformée appelée contrainte nominale, s'écrit:

$$f = \left(\frac{\delta F}{\delta L_z} \right)_T = \frac{1}{L_i} \left(\frac{\delta F}{\delta \alpha} \right)_T \quad (\text{IV.10})$$

L_z Désigne la longueur de l'échantillon dans la direction de l'étirement L_i est la valeur de L_z avant déformation, f s'écrit donc:

$$f = P \frac{\nu k T}{2} \frac{1}{L_i} \left(\frac{V_i}{V_0} \right)^{2/3} (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (\text{IV.11})$$

Et diffère de l'expression de f obtenu dans le cas d'un caoutchouc dense par le

$$\text{terme } \frac{1}{L_i} \left(\frac{V_i}{V_0} \right)^{2/3} .$$

Il faut souligner que le comportement élastique d'un gel est plus simple que celui d'un caoutchouc sec. La réticulation en présence de solvant a pour effet de réduire la présence des enchevêtrement et donc conduit à un réseau à topologie plus simple. D'autre part un caoutchouc gonflé par un solvant présente un comportement proche de celui décrit par le modèle du réseau fantôme. Dans la formulation de Mooney Rivlin, cela signifie que la constante C_2 est quasi-nulle. On atteint ce type de comportement pour un fort taux de gonflement, typiquement lorsque la fraction volumique de polymère dans le gel gonflé est de l'ordre de 0,2. De ce fait, la confrontation d'un modèle théorique aux données expérimentales est plus aisée dans un gel et la contrainte nominale réduite est sensiblement indépendante de la déformation.

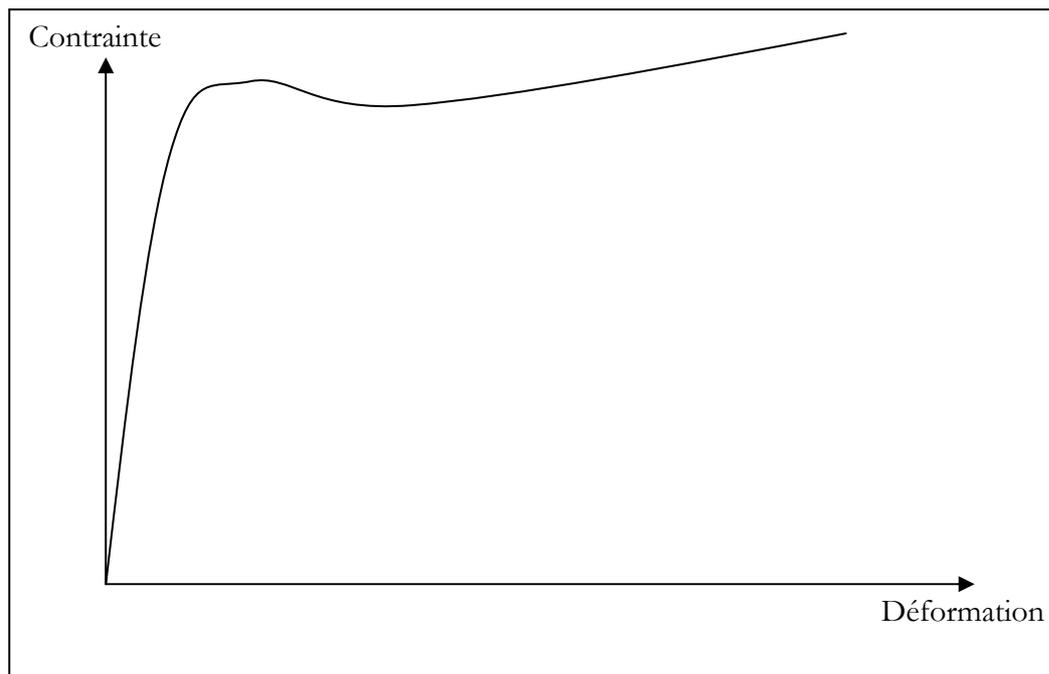


Figure (IV.3) : Courbe générale de contrainte-déformation pour les polymères [75].

II.2 Travail expérimental :

Pour la mesure de l'élongation des réseaux polymères, nous avons entrepris de la manière suivante : On a préparé des échantillons de diamètres différents sous forme de I en majuscule. Nous avons accroché les deux bouts de nos échantillons avec deux pinces, l'une d'elles est ensuite fixée et l'autre reliée à un dynamomètre de capacité de 1.1 Newton comme illustré dans la figure (IV.4).

Les mesures effectuées étaient pour 04 types d'échantillons polymériques différents : PEHA, PABu, IPN (ABu dominant) et IPN (EHA dominant).

Les deux derniers, sont les échantillons préparés avec la deuxième méthode de synthèse décrite dans le chapitre II (Page 39).

-Pour le premier IPN, le premier réseau réticulé était le PEHA, que nous avons fait gonfler dans un excès de solution de monomère d'ABu, l'agent réticulant et le photoamorceur. Les différentes masses pour les différents échantillons élaborés sont citées dans le tableau (IV.3).

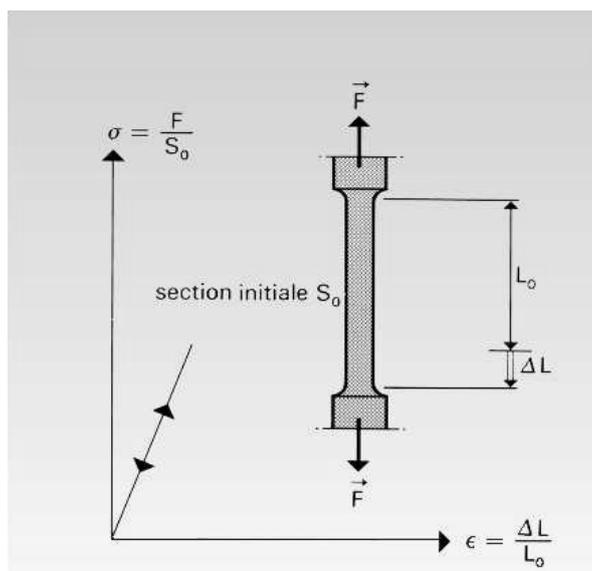


Figure (IV.4) : Schéma descriptif de la méthode de calcul du module de Young.

Masse du réseau 1 (g)	Masse finale obtenue (g)	Masse absorbée (g)
0.9793	4.56	3.5807
0.9502	5.20	4.2498
0.9075	4.90	3.9925
0.9028	4.99	4.0872
0.9356	5.26	4.3244
Moyenne		4.0469

Tableau (IV.3) : Masses des différents échantillons IPNs (ABu dominant)

- Pour le deuxième IPN, Le premier réseau réticulé était le PABu, et la solution réactive dans laquelle notre réseau été gonflé était constituée du monomère d'EHA, l'agent réticulant et le photoamorceur. Les différentes masses pour les différents échantillons élaborés sont citées dans le tableau (IV.4) :

Masse du réseau 1 (g)	Masse finale obtenue (g)	Masse absorbée (g)
0.9425	5.62	4.6775
0.9358	6.15	5.2142
0.9543	5.21	4.2557
0.9174	4.40	3.4826
0.9150	5.19	4.275
Moyenne		4.381

Tableau (IV.4) : Masses des différents échantillons IPNs (EHA dominant)

Les mesures d'élongation uni axiales de ces échantillons, nous ont permis de tracer les courbes correspondantes de contrainte en fonction de la déformation.

Les figures (IV.5), (IV.6), (IV.7) et (IV.8) représentent les courbes de déformation des échantillons considérés. On remarque que les courbes ont une tendance linéaire pour des petites déformations ce qui est expliqué par le caractère caoutchouc des échantillons.

Il faut noter que dans le cas d'IPNs, il n'y a eu de rupture, car l'échantillon était dur et résistant. Et puisque nous n'avons pas un dynamomètre qui pourrait aller au dessus de 1.2 N, nous n'avons pas pu atteindre la rupture.

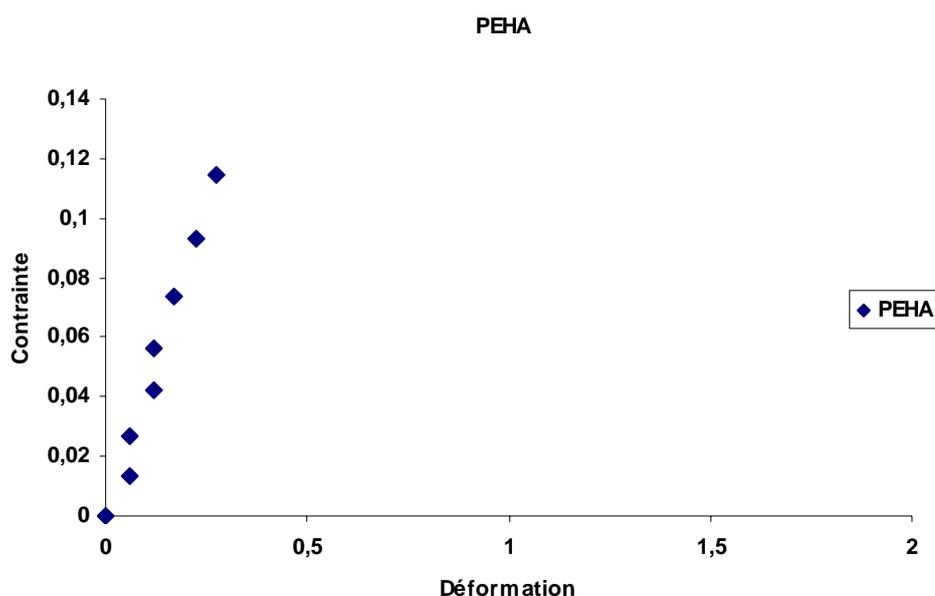


Figure (IV.5) : Courbe de déformation du réseau PEHA.

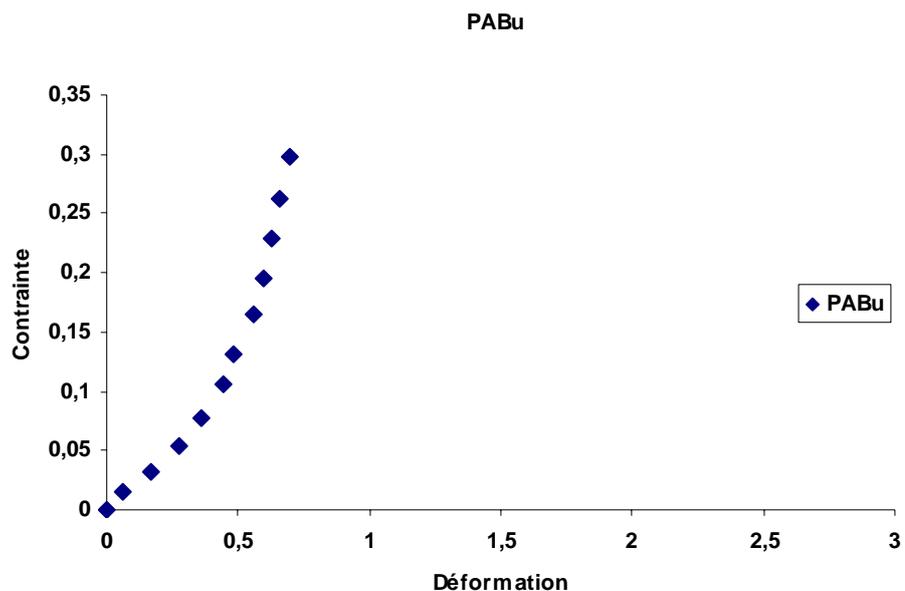


Figure (IV.6) : Courbe de déformation du réseau PABu.

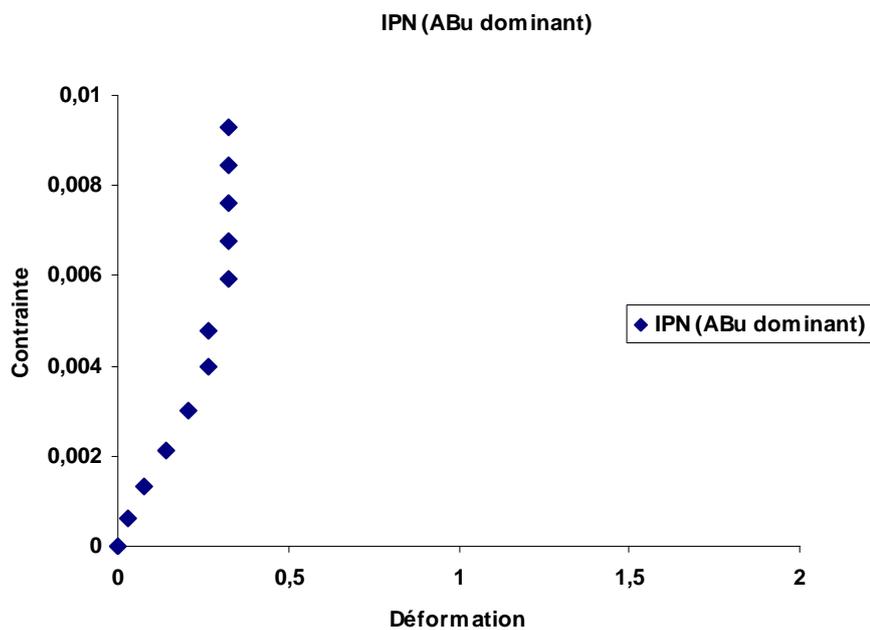


Figure (IV.7) : Courbe de déformation du réseau IPN (ABu dominant).

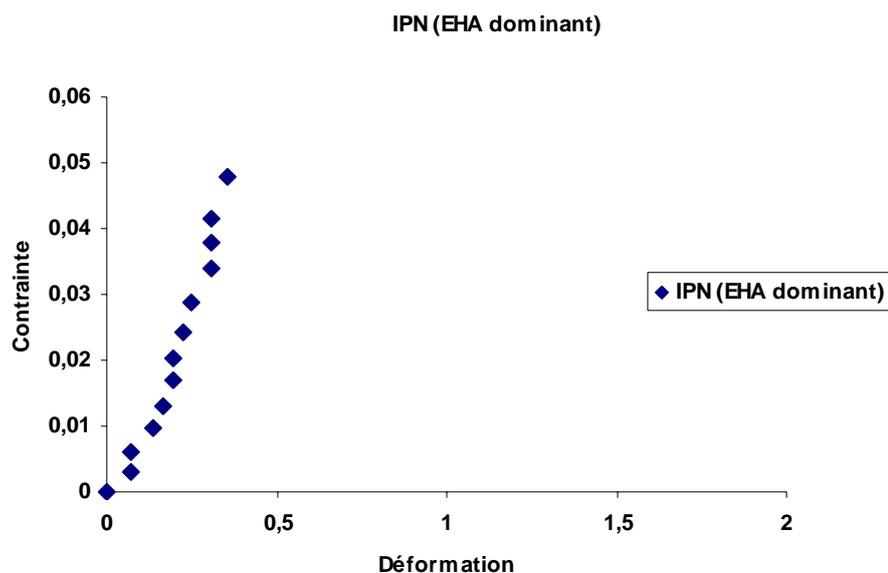


Figure (IV.8) : Courbe de déformation du réseau IPN (EHA dominant).

Les pentes de ces courbes nous donne le module de Young pour chaque constituant, donné par la relation suivante :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{IV.12})$$

Echantillon	PEHA	PABu	IPN (ABu dominant)	IPN (EHA dominant)
Module de Young [10 ⁶ Pa]	0.2183	0.3361	0.0212	0.0745

Tableau (IV.5) : Module de Young pour les différents échantillons.

II.3 : Analyses et perspectives :

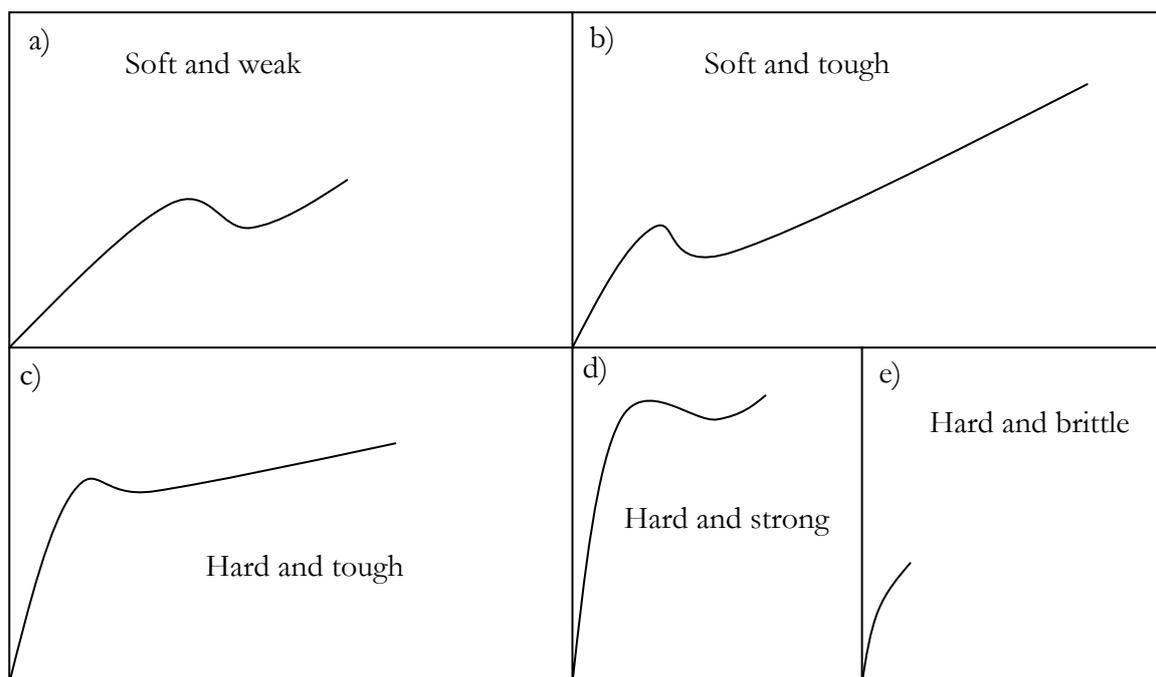


Figure (IV.9) : Courbes de Contrainte-Déformation pour différents types de matériaux polymères [75].

Les tableaux (IV.3) et (IV.4) nous renseignent sur la capacité d'absorption de chaque réseau de polymère. En effet, chaque réseau a absorbé jusqu'à quatre fois sa masse initiale, la quantité du deuxième monomère. Ce qui implique la rigidité de l'IPN résultant.

Une analyse des courbes (IV.5, 6, 7, 8), nous ramène à dire que les différents échantillons sont durs et fragiles puisque l'allure des courbes est la même que celle donnée dans la figure (IV.9e).

L'interpénétration des deux réseaux PEHA et PABu nous a permis d'obtenir un réseau dense et rigide.

D'autres études plus complètes sont nécessaires pour compléter ce travail, à noter la caractérisation par l'Analyse Mécanique Dynamique (DMA).

CONCLUSION

*Soit A un succès dans la vie.
Alors $A = x + y + z$, où $x =$
travailler, $y = s'amuser$, $z = se$
taire.*

Albert Einstein

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les réseaux interpénétrés de polymères (IPNs) suscitent un intérêt grandissant tant de point de vue fondamental que de point de vue appliqué (technologique et application industrielle). En effet, de part leur architecture et leur structure particulière, les IPNs présentent une motivation certaine pour une étude approfondie pour leur caractérisation en vue de leur application. Ils présentent des possibilités d'applications certaines et variées :

-Matrice de matériaux PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals) : Fenêtres commutables et filtres optiques pour les télécommunications.

-Dans le domaine biomédical : mise en œuvre des muscles artificiels et des lentilles de contact.

Le choix des composés de départ, les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation demeurent importants en vue d'obtenir des matériaux performants.

Dans le travail présenté dans ce manuscrit, on s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation de réseaux interpénétrés de polymères à base de monomères de *n-butyl-acrylate* (n-ABu) et de *2-hydroxyéthyl-acrylate* (EHA).

Dans le premier chapitre, nous avons réalisé une étude bibliographique sur les polymères, les réseaux de polymères et les réseaux interpénétrés de polymères, les méthodes de polymérisation et les approches théoriques pour les étudier.

Dans le second chapitre, nous avons présenté la méthodologie de synthèse de réseaux interpénétrés de polymères (polyacrylates). Nous avons réalisé ces synthèses de manière photochimique en polymérisant des solutions réactives par un rayonnement UV. Cette technique s'est avérée très efficace et permet d'obtenir des matrices polymériques de structures homogènes. Nous avons poursuivi notre étude par une étude de cinétique de gonflement de nos échantillons polymériques dans

trois solvants différents (Méthanol, Toluène et Cyclohexane). L'étude de gonflement en fonction de la température nous a permis d'établir les diagrammes de phases des IPNs/Solvants. Une analyse théorique des résultats obtenus nous a permis de déterminer le paramètre de solubilité des échantillons polymérique ainsi que leur solubilité dans les trois solvants considérés.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté une exploitation théorique des résultats expérimentaux par le modèle de diffusion de Fick. Un bon accord a été trouvé entre l'expérience et la théorie.

Nous avons réalisé dans le quatrième chapitre des mesures optiques de l'indice de réfraction par la méthode d'angle de Brewster, et des mesures mécaniques d'élongation des échantillons en leur appliquant des contraintes uniaxiales.

Les résultats préliminaires obtenus sont assez satisfaisants, mais d'autres études sont envisagées pour mieux comprendre la structure des IPNs, à savoir la microscopie électronique et la spectroscopie IR et des études mécaniques poussées.

La corrélation entre structure, morphologie et fonctionnalité est nécessaire pour un choix d'un matériau IPN en vue de son application.

REFERENCES :

1. A. Ram; *Fundamentals of polymer engineering*; Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3 (1997).
2. P. G. De Gennes; *Scaling Concept in Polymer Physics*; Cornell University Press; Ithaca London (1979).
3. P. A. Miran; F. A. Bovey; L. W. Jelinsky; *Encyclopedia of physical science and technology, Third Ed. Polymers*; 857-901.
4. J. J-Grodzinski; *Biomedical application of polymers; e-polymers* (2003).
5. D. Urban; K. Takamura; *Polymer dispersions and their Industrial applications*; Ed. Wiley-VCH (2002).
6. I. Teraoka; *Polymer Solutions: An introduction to physical properties*; Wiley Interscience; 1-10 (2002).
7. Y. Meghraoui; Mémoire magister; Option: Physique des polymères; Département de physique; UABB Tlemcen; (Septembre 2005).
8. "Polyaddition." *Wikipédia, l'encyclopédie libre.* (2006), <<http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Polyaddition&oldid=6434897>>
9. "polymères." *Microsoft® Encarta® 2006 [CD]*. Microsoft Corporation (2005).
10. E. Maréchal; *Polycondensation et polyaddition* ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 042.
11. G. Odian; *Principle of polymerization*; Wiley Interscience (1991).
12. N. Mohammedi, Mémoire fin d'étude ingénieur physicien; Option : Physique des Matériaux, département de physique ; UABB Tlemcen ; (juin 2005).
13. C. Decker; *Polymérisation sous rayonnement UV* ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 044.
14. A. Ram; *Fundamentals of polymer engineering*; Ed. Plenum Press; Chapter 2; 14-28 (1997).

15. J. Verdu; *Polymérisation sous rayonnement principes*; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 043.
16. A. Guyot ; *Polymérisation* ; Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés ; J 5 830.
17. D. L. Brock; *Review of Artificial Muscle based on Contractile Polymers*; A.I.Memo No.1330 November (1991).
18. K. Dušek ; *Responsive Gels: volume Transitions I* ; Ed. Springer-V (1993).
19. M. Shibayma; T. Tanaka; *Volume phase transition and related phenomena of polymer gels*; Ed. Springer-Verlag (1993).
20. P. Keller, D. L. Thomsen, J. Naciri, B. Ratna, *Proceedings du 10ème colloque Francophone sur les Cristaux Liquides*, Toulouse 18 - 21 septembre (2001).
21. J. Zeng; J. R. Schulup; L. T. Fan; *J. of Appl. Polym. Sci.*; **78**; 1224-1232 (2000).
22. L.H. Sperling; *Polymeric Materials Encyclopedia*; **Vol 5**; CRC Press: Boca Raton, FL, (1996).
23. I. Chikina; M. Daoud; *J. of Polym. Sci.: part B: Polymer Physics*; **36** 1507-1512 (1998).
24. J. R. Millar; *J. chem. Soc.*; 1311 (1960).
25. J. R. Millar; *J. chem. Soc.*, 1789 (1962).
26. M. Li; P. R. Srikanth Sharma; H. L. Frish; *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **36** 553-561 (1998).
27. S. J. Kim; S. G. Yoon; S. I. Kim; *Polym. Int.*; **54** 149-152 (2005).
28. T. Jeevananda; Siddaramaiah; *Europ. Polym. Journal*; **39** 569-578 (2003).
29. S. J. Kim; S. R. Shin; D. I. Shin; I. Y. Kim; S. I. Kim; *J. of Appl. Polym. Sci.*; **96** 86-92 (2005)
30. L. H. Sperling; R. Hu; *Polymer Blends Handbook*; Ed. Kluwer Academic Publishers; Chapter 6; 417-447; (2002).
31. L. A. Utracki; *History of commercial polymer blends; Polymer Engineering and Science*; Mid-January; **Vol 35**; N° 1; (1995).
32. J.W. Aylsworth; *U.S. Pat.* 1,111,284; (1914).

33. A. Millard; *Edison and the business of innovation*; Ed. John Hopkins University press; 70-73; (1993).
34. H. Hopff; *Ger. Pat.* 623,351; (1935).
35. J. J. P. Staudinger; H. M. Hutchinson; *U.S. Pat.* 2,539,377; (1951).
36. G. S. Solt; *Br. Pat.*;728,508; (1955).
37. K. Shibayama; Y. Suzuki; *Kobanshi Kagaku*; **23** 24, (1966).
38. D. Klemperer; H. L. Frisch; *J. of Polym. Sci.*; A-2 **8**, 921; (1970).
39. D. Chakrabarty; *Polymer Gels and Networks*; **Vol 6**; 191-204; (1998).
40. F. M. Allan, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., (1983).
41. H. Burrell, The Challenge of the Solubility Parameter Concept; *Journal of Paint Technology*, **Vol. 40**, No. 520, (1968).
42. J. H. Hildebrand; *the Solubility of Non-Electrolytes*. New York: Reinhold, (1936)
43. Hansen, *Journal of Paint Technology* **Vol. 39**, No. 505, (Feb 1967).
44. Barton, *Handbook of Solubility Parameters*, CRC Press, (1983).
45. Crowley, et al., *Journal of Paint Technology* **Vol. 38**, No. 496, (May 1966).
46. C. Hansen, K. Skaarup, *J. Paint Technol.* **39** (511); 511–514; (1967).
47. C. Hansen, *Hansen Solubility Parameters-a User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, (1999).
48. T.B. Nielsen, C.M. Hansen, *Polymer Testing*; **24** 1056; 1054–1061; (2005).
49. T. Bouchaour; Thèse de Doctorat d'état; Option: Physique des polymères; Département de physique; UABB Tlemcen; (Février 2003).
50. J.M.Prausnitz; *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 269 (1969).
51. C.J .Sheehan, A. L. Bisio; *Rub .Chem. and Tech.*, **39** 149 (1966).
52. U.Sieman; *Eur.Polym.J.* , **28** 293 (1992).
53. D.M.Koenhen, C.A.Smolders; *J.Appl.Polym.Sci.*, **19** 1163 (1975).
54. Y. Yagi, H. Inomata, S. Saito; *Macromolecules*, **25** 2997 (1992).
55. M. S. Erogu, O. Guven, B. Baysal ; *Polymer* ; **38** 1945 (1997).

56. M. Dunkel ; Z.Phys.Chem., A138,42 (1928).
57. P.A.Small; J.Appl.Chem.; **3** 71 (1953).
58. D. D. Lawson, J. P. Ingham; Nature, 223, 614 (1969).
59. A. E. Rheineck, K.F.Lin; Paint.Tech.; **40** 611 (1968).
60. R.F. Fedors, Polymer Engineering and Science, **14** 2,147-154 (1974).
61. M. Huggins; *J. Phys. Chem.*; **46** 151 (1942).
62. P. Flory; *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press; Ithaca New-York; Chapter XII; (1971).
63. A. Baumgärtner; C. E. Picot; *Molecular Basis of Polymer Networks*; Ed. Springer-Verlag (1989).
64. M. Iskandar; Thèse de Philosophiae Doctor (Ph. D) en sciences pharmaceutiques ; U. de Montréal ; (Mai 1998).
65. M. Ballauff; *mol. Cryst. Liq. Cryst*; **47** 196; (1991).
66. M. Warner; X-J. Wang; *Macromolecules*; **25** 445; (1992).
67. X-J. Wang; M. Warner; *Macromol. Theory Simul.*; **6** 37-52; (1997).
68. O. Belaidi; Mémoire DES; Option: Physique des polymères; Département de physique; UABB Tlemcen; (Juin 2005).
69. G. Champetier ; *Chimie macromoléculaire II* ; Ed. Hermann ; Paris ; 269 (1972).
70. C. Monier ; Rapport Final du Studienarbeit, Laboratoire de Transformation et de Vieillessement des Polymères ; ENSAM ; Paris (2000).
71. P. L. Ritger; N. A. Peppas; *J. Controlled Release*; **5** 37 (1987).
72. A. R. Berens; H. B. Hopfenberg; *polymer*; **19** 489 (1978).
73. "Réfraction." *Wikipédia, l'encyclopédie libre.* (2006),
<<http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Refraction&oldid=6438997>>
74. D. W. Van Krevelen; *Properties of polymers*; Ed. Elsevier Ney-York; 412 (1990).
75. C. C. Winding; G. D. Hiatt; *Polymeric Materials*; Ed. Mc Graw-Hill New-York; (1961).

Elaboration et caractérisation par gonflement de réseaux de polymères interpénétrés à base d'Acrylate de Butyle et d'Ethyl-Hexyl-Acrylate

Résumé :

Le présent travail traite une étude de caractérisation par gonflement dans des solvants isotropes d'un réseau interpénétré de polymère. Ce réseau est constitué d'un réseau de PEHA (Poly-Ethyl-Hexyl-Acrylate) et d'un réseau de PABu (Poly-Acrylate de Butyle) polymérisés respectivement par photopolymérisation UV. Cette étude nous permet d'en déduire les diagrammes de phases expérimentaux pour chaque réseau. Une étude optique est réalisée pour aboutir à l'indice de réfraction de chaque réseau, ainsi qu'une caractérisation de propriétés mécaniques (Elasticité). Ce réseau interpénétré de polymère peut être utilisé, comme matrice pour les PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals) utilisées pour l'affichage numérique, les écrans plats (LCD) et les vitrages optiques, et pour l'élaboration des muscles artificiels et les lentilles de contact.

Abstract:

This work treats a study of swelling of an interpenetrated polymer network in isotropic solvents. This network consists of blend of PEHA network (Poly-Ethyl-Hexyl-Acrylate) and of PABu network (PolyButyl Acrylate) polymerized by UV-curing. This study enables us to deduce the experimental phase's diagrams for each network. An optical study is also carried out to lead to the refraction index. The application of this interpenetrated polymer network initially aims the PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals), which are used in the digital display and the flat-faced screens (LCD). Another application is for the manufacture of the artificial muscles and the lenses.